

TEKNILLINEN KORKEAKOULU

Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto

Optoelektronikan laboratorio

Jouni Tiilikainen

**RAMANIN SIRONTA JÄNNITETYSTÄ MONIKITEISESTÄ  
PIIKERROKSESTA**

Diplomi-insinöörin tutkintoa varten  
tarkastettavaksi jätetty diplomityö.

Työn valvoja: prof. Harri Lipsanen

Työn ohjaaja: DI Pasi Kostamo

Espoo 22. elokuuta 2005

## ALKULAUSE

Tämä diplomityö on tehty Teknillisen korkeakoulun Optoelektroniikan laboratoriossa. Kiitän työn valvojaa professori Harri Lipsasta henkilökohtaisesta kiinnostuksesta työhön sekä mahdollisuudesta työskennellä selvärajaisen ja hyvin organisoidun diplomityön parissa.

Hyvästä yhteistyöstä haluan kiittää Okmetic OYJ:n henkilöstöä, MEK:n johtajaa Veli-Matti Airaksista, Jesse Tuomista Mittaustekniikan laboratoriosta, Riitta Hynystä ja Rita Hatakkaa Puunjalostuksen kemianlaboratoriosta, sekä ohjaajani Pasi Kostamoa, jonka opastuksen ansiosta diplomityöprosessi jatkui keskeytyksittä.

Lisäksi kiitän koko Optoelektroniikan laboratorion henkilökuntaa hyvästä työilmapiiristä ja lukuisista keskusteluista, joiden antamien näkökulmien ansiosta työhän liittyvien ideoiden käsittely monipuolistui.

Espoossa 22. elokuuta 2005

Jouni Tiilikainen

<b>Tekijä:</b>	Jouni Tiilikainen		
<b>Työn nimi:</b>	Ramanin sironta jännitetystä monikiteisestä piikerroksesta		
<b>Päivämäärä:</b>	22. elokuuta 2005	<b>Sivumäärä:</b>	61
<b>Osasto:</b>	Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto		
<b>Professuuri:</b>	Optoelektroniikka	<b>Koodi:</b>	S-104
<b>Työn valvoja:</b>	professori Harri Lipsanen		
<b>Työn ohjaaja:</b>	DI Pasi Kostamo		

Työssä mitattiin Puunjalostuksen kemianlaboratorion Ramanin spektroskopialaitteistolla yksi- ja monikiteisen piin Ramanin spektrejä. Tarkoituksena oli tutkia laitteiston ja menetelmän soveltumista polypiikerrosten jännitysprofiilien määrittämiseen. Yksikiteiset piinäytteet olivat boorilla seostettuja ja monikiteiset näytteet olivat Okmetic OYJ:n valmistamia SOI-rakenteita. Monikiteisten piikerrosten paksuudet vaihtelivat välillä 10–20 µm. Kerroksissa raekoko ja kiteiden suuntaisuus olivat homogeenisia.

Mittauslaitteiston laserin toiminnassa havaittiin toimintataajuuden vaeltamista ja moodien vaihtelua. Epästabiilin toiminnan käynnistävä tekijä oli takaisinheijastus valokaapelista ja laserin toimintalämpötilan vaihtelu. Laitteiston näytealustaa liikuttavissa moottoreissa havaittiin epätarkkuutta välyksen poistosta huolimatta, mikä mikro-Ramanin mittauksissa vääristää tutkittavan kohteen mittasuhteita. Spektrometrin kvantisointuneen kohinan intensiteettijakaumasta määritettiin mittauksissa tarvittava alhaisin intensiteettitaso.

Ramanin spektrejä mitattiin boorilla seostetuista näytteistä. Tulosten havaittiin riippuvan voimakkaasti mitattavan näytteen pinnan laadusta, ja tämän vuoksi mittaukset suoritettiin lohkaistuilta pinnoilta. Laitteistokohtainen Fanon epäsymmetrisyysparametrin  $1/q:n$  ja puoliarvoleveyden  $\Gamma$  riippuvuus resistiivisyydestä määritettiin. Piiliuskaa taivuttamalla ja Ramanin spektrejä mittaamalla määritettiin teoreettisen jännityksen ja Ramanin LO-TO-fononiviivan siirtymän väliseksi lineaariseksi kertoimeksi  $(330 \pm 5) \text{ MPa/Rcm}^{-1}$ .

SOI-rakenteista mitattiin profiileja, joiden Ramanin sirontaviivojen siirtymistä laskettiin monikiteisten piikerrosten jännitysmomentit. Vastaavuutta ei havaittu verrattaessa Ramanin siirtymiä ja vapautetuista polypiiliuskoista tehtyjä mittauksia. Vastaavuutta ei havaittu keskiarvoistettaessa useamman profiilin jännitysmomentteja Ramanin 2D-kartoista. Siirtymien huomattiin vaihtelevan paikallisesti, eikä kerroksen kartoista pystytty pääättelemään kerrosrakenteen periodisuutta. Periodisuutta tutkittiin vertaamalla puoliarvoleveys- ja epäsymmetrisyysparametriprofiileja SEM-kuviin. Epäsymmetrisyysparametrin havaittiin ennustavan polypiikerroksen jaksollisuutta puoliarvoleveyttä paremmin.

<b>Avainsanat:</b>	SOI, polypii, monikiteinen pii, Raman, Fano, boori, resistiivisyys, jännitys, puoliarvoleveys, epäsymmetrisyysparametri
--------------------	---



<b>Author:</b>	Jouni Tiilikainen		
<b>Title of thesis:</b>	Raman scattering from polymorphic silicon under stress		
<b>Date:</b>	22nd August 2005	<b>Pages:</b>	61
<b>Department:</b>	Dept. of Electrical and Communications Engineering		
<b>Professorship:</b>	Optoelectronics	<b>Code:</b>	S-104
<b>Supervisor:</b>	Harri Lipsanen, professor		
<b>Instructor:</b>	Pasi Kostamo, M.Sc. (Tech.)		

Raman spectroscopy was used to characterize single- and polycrystalline silicon. The intention was to find if Raman spectroscopy is suitable for the characterization of polysilicon. The single-crystalline silicon samples measured in this work were boron doped. The polysilicon samples containing SOI-structures were fabricated at Okmetic OYJ. Layer thickness ranged from 10 μm to 20 μm. The crystal size and orientation was homogenous in the studied layers.

Instability of the frequency and mode hopping of the laser was observed. The threshold factors were fiber backscattering and variation in the operation temperature. Inaccuracy was observed in the sample moving motors which can cause distortions in the dimensions. Quantized noise of the spectrometer was defined. The lowest integrated intensity for accurate measurements was determined.

Raman spectra of boron doped single-crystalline samples seemed to be strongly dependent on surface roughness and therefore all spectra were measured from cleaved surfaces. Apparatus dependent relationship of asymmetry parameter and linewidth from resistivity was defined. The silicon sample was bended to determine the linear coefficient of the one dimensional stress and Raman lineshift. The determined coefficient was  $(330 \pm 5) \text{ MPa/Rcm}^{-1}$ .

Raman-scattering profiles and two 2D-maps were measured from the SOI-structures. Stress moments were evaluated from the lineshifts and comparison to radius of curvature of the released silicon strips was made. No correspondence was observed. 2D-map of Raman lineshift did not exhibit the periodicity of polysilicon layer. Periodicity observed in the SEM-pictures was compared with asymmetry parameter and linewidth profiles. Asymmetry parameter predicted periodicity better than linewidth.

<b>Keywords:</b>	SOI, polysilicon, polymorphic silicon, Raman, Fano, boron, resistivity, stress, linewidth, asymmetry parameter
------------------	--



# Sisältö

<b>1 Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>2 Pii</b>	<b>3</b>
2.1 Piin rakenne . . . . .	3
2.2 Monikiteisen piin rakenne . . . . .	4
2.3 Piidioksin rakenne . . . . .	4
<b>3 Polypiin jännitys</b>	<b>6</b>
3.1 Jännityksen muodostuminen . . . . .	6
3.2 Jännityksen jakautuminen . . . . .	6
<b>4 Fotonien ja puolijohdemateriaalin vuorovaikutus</b>	<b>9</b>
4.1 Atomien väliset vuorovaikutukset . . . . .	9
4.2 Fotonien dispersio . . . . .	11
4.3 Fotonien ja fononien vuorovaikutus . . . . .	12
<b>5 Ramanin spektroskopia</b>	<b>15</b>
5.1 Ramanin sironta . . . . .	15
5.2 Sironnan lämpötilariippuvuus . . . . .	16
5.3 Seostuksen vaikutus sirontaan . . . . .	18
5.3.1 Fanon ilmiö . . . . .	18
5.3.2 Fanon viivamuotoanalyysi . . . . .	19

5.4	Jännityksen vaikutus sirontaan . . . . .	20
5.5	Sironta eri syvyyksiltä . . . . .	22
5.6	Kidekoon vaikutus Ramanin sirontaan . . . . .	23
5.7	Sironnan polarisaatio . . . . .	24
<b>6</b>	<b>Ramanin spektrometria</b>	<b>26</b>
6.1	Ramanin spektroskopialaitteisto yleisesti . . . . .	26
6.2	Mittauslaitteiston kokoonpano . . . . .	27
<b>7</b>	<b>Kokeelliset tulokset</b>	<b>30</b>
7.1	Mitattavat näytteet . . . . .	30
7.2	Analysoinnin menetelmät . . . . .	31
7.3	Mittauslaitteisto . . . . .	33
7.3.1	Laser . . . . .	33
7.3.2	Optiikka . . . . .	36
7.3.3	Ohjauslaitteet . . . . .	36
7.3.4	Spektrometri . . . . .	37
7.4	Mittaustulokset . . . . .	40
7.4.1	Seostuksen vaikutus parametreihin . . . . .	40
7.4.2	Taivutusjännityksen jakautuminen . . . . .	41
7.4.3	Ramanin sironta taivutetusta näytteestä . . . . .	43
7.4.4	SOI-rakenteiden Ramanin sironta . . . . .	45
7.5	Johtopäätökset . . . . .	51
7.5.1	Analysointimenetelmät . . . . .	51
7.5.2	Käytetty mittauslaitteisto . . . . .	51
7.5.3	Mittaukset . . . . .	53
<b>8</b>	<b>Yhteenveto</b>	<b>55</b>



# Luku 1

## Johdanto

Viime vuosina mikroeletromekaanisilla (engl. *Micro Electro Mechanical Systems*, MEMS) komponenteilla, kuten kiihtyvyys- ja paineantureilla, on ollut kaupallisessa mielessä kasvava merkitys. MEMS-laitteiden menestys on pohjautunut niiden pieneen, mikrometriluokan kokoon ja mahdollisuuteen integroida laitekohtaista elektroniikkaa niiden yhteyteen. Elektronii-  
kan integroimisen myötä tuotteita on voitu tehdä suurempia eriä käyttäen IC-teknologiassa (engl. *Integrated Circuit*, IC) kehitettyjä valmistusmenetelmiä. Pieni koko on mahdollistanut harvinaisten ja kalliiden alkuaineiden käytön rakenteissa, jolloin MEMS-laitteilla on voitu toteuttaa aikaisemmin mahdottomia toimintoja.

MEMS-laitteiden valmistuksessa käytetään tyypillisesti SOI-kiekkoja (engl. *Silicon on Insulator*, SOI). Näitä voidaan valmistaa kahdesta oksidipintaisesta yksikiteisestä piikiekosta liittämälle ne yhteen tai valmistamalla oksidoidun piikiekon pinnalle monikiteistä piitä eli polypiitä. Jälkimmäisellä menetelmällä kiekkojen valmistaminen on halvempaa. Polypiikerros mahdollistaa lisäksi monipuolisempien rakenteiden valmistamisen ja rakenteiden kiinnittämisen alustakiekkoon.

Korkealaatuisen polypiikerroksen valmistuksessa on useita haasteita, joista tärkein on jännitysten hallinta. Hallitun jännitystilan lisäksi polypiikerroksen kiderakenteen täytyy olla homogeeninen ja pinnan riittävän sileä. Valmistuskustannukset täytyy pitää samaan aikaan kurissa; monikiteisen piikerroksen prosessoinnin aikaa vähentämällä tai lisäämällä kiekkojen määrää jokaista prosessointia kohden. Nämä asettavat reunaehdot käytettävälle valmistusmenetelmälle.

Tässä diplomityössä on tutkittu APCVD-menetelmällä (engl. *Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition*, APCVD) valmistettuja poly-SOI-kieikkoja Ramanin spektroskopiolla. Tavoitteena oli selvittää polypiikerroksen ominaisuuksia Ramanin sironnan avulla ja kehittää mikro-Ramanin mittaussuomenetelmän käyttöä SOI-kieikkojen karakterisoinnissa.



# Luku 2

## Pii

### 2.1 Piin rakenne

Pii on yksi maankuoren yleisimmistä alkuaineista. Kehittyneet materiaalin prosessointimenetelmät mahdollistavat sen käytön useissa sovelluskohteissa kuten mikroelekromeekaanisissa laitteissa. Materiaalin muokkaaminen käyttötarpeisiin määrää käytettävän valmistusmenetelmän ja sitä kautta piin rakenteen. Rakenteen perusteella määriteltynä yksikiteinen, monikiteinen ja amorfinen pii ovat tärkeimmät ryhmät.

Yksikiteistä piitä käytetään laajasti elektroniikkateollisuudessa alustakiteenä. Yksikiteistä piitä voidaan valmistaa esimerkiksi Czochralski- ja Float Zone-menetelmillä [1]. Yleisemmin käytetyssä Czochralski-menetelmässä piisulaan upotetaan siemenkide, jota pyöritetään hitaasti. Kiteeseen tarttuneet piisulan atomit kopioivat siemenkiteen kiderakenteen. Syntyneestä aihioista yksikiteisestä aihioista valmistetaan kiekkoja sahaamalla. Sahatut piikiekot hiotaan ja kiillotetaan CMP-menetelmällä (engl. *Chemical-Mechanical Polishing*, CMP) komponenttien valmistusta varten.

Monikiteistä piitä käytetään esimerkiksi MOS-teknologiassa ja MEMS-laitteissa [2]. Monikiteistä piitä voidaan valmistaa CVD-menetelmällä (engl. *Chemical Vapour Deposition*, CVD) sopivassa lämpötilassa esimerkiksi oksidoidun yksikiteisen piikiekon päälle. Kiekon päällä oleva piidioksikerros on amorfinen ja estää alustakiteen kiderakenteen kopioitumisen kasvavaan piikerrokseen.

Amorfista piitä valmistetaan tyypillisesti PECVD–menetelmällä yksikiteistä piitä alhaisemmissa lämpötiloissa esimerkiksi puhtaan tai oksidoidun yksikiteisen piikiekon päälle. Alhaisen lämpötilan vuoksi atomien pintadiffuusio on rajoitettua, jolloin ne eivät pääse järjestäytymään kiteen kasvun kannalta oikeille paikoille. Amorfinen pii voidaan tarvittaessa kiteyttää lämpökäsittelyllä.

Kiteytyessään piiatomit järjestäytyvät timanttihilaan [3]. Timanttihila on kuutiollinen rakenne, joka koostuu kahdesta sisäkkäisestä pintakeskeisestä kuutiollisesta (engl. *Face Centered Cubic*, FCC) yksikkökopista. Timanttihila muodostuu, kun piiatomit sitoutuvat neljällä kovalenttisella sidoksella.

## 2.2 Monikiteisen piin rakenne

Monikiteisellä piillä, eli polypiillä, on monimutkaisempi rakenne yksikiteiseen piihin verrattuna. Yksikiteisen piin ominaisuuksiin vaikuttaa pääasiassa kidevirheiden määrä ja niiden laatu [1] — polypiissä sen sijaan kiteiden koko ja suuntautuminen [2, 4]. Nämä ominaisuudet riippuvat useista eri valmistusparametreista.

Tyypillisesti pienikiteistä polypiitä valmistetaan CVD–menetelmällä yli 570°C:n lämpötilassa. Vastaavasti suurikiteistä piitä saadaan kiteyttämällä amorfinen piikerros lämpökäsittelyllä. Kiteiden koon muutos saattaa aiheuttaa erisuuntaisia jännitysgradientteja, joita voi kompensoida vaihtelemalla kidekokoon vaikuttavia valmistusparametreja.

Valmistettaessa polypiitä CVD–menetelmällä, kidekoko riippuu lähtö- ja seosaineiden määrästä ja kasvulämpötilasta. Kidekoko muuttuu pintaa vastaan kohtisuorassa suunnassa kasvun edetessä, jolloin kohtisuoraan suuntaan syntyy ko. suunnan epähomogeenisuudesta johtuva jännitysgradientti. Jännitysgradientti johtaa vapautettujen rakenteiden kaareutumiseen ja sen seurauksena litografialla valmistetut rakenteet eivät välttämättä toimi.

## 2.3 Piidioksin rakenne

Piidioksikerros toimii MEMS–sovelluksissa usein prosessoinnin apurakenteena. Kerroksen laadun mittarina voidaan pitää sen yhtenäisyyttä ja läpilyöntilujuutta [5]. Nämä ominaisuudet



riippuvat alustakiteen laadusta — dislokaatiot, pinnan epätasaisuudet ja kidevirheet heikentävät laatua. Kidevirheitä lisäävät oksidoinnissa käytetyn lämpökäsittelyn aiheuttama jännitys ja hapetus–pelkistysreaktioiden tuottamat kemialliset voimat [6]. SOI-rakenteessa täytyy myös huomioida piidioksi–polypiirajapinnassa tapahtuvat ilmiöt. Rajapinnassa tapahtuu hapen diffuusiota polypiikerrokseen valmistuksen aikana, mikä muuttaa rajapinnan laatua.

Muutosten laatu rajapinnassa riippuu kiteiden suuntautumisesta ja raerajoista polypiikerroksesta [2]. Raerajat ovat epäjärjestäytyneitä alueita, joissa piiatomit ovat yksikiteistä piitä heikomminkin sidottuja. Seosaineet ja epäpuhtaudet kerääntyvät muuta materiaalia helpommin näihin rakenteisiin, jolloin kasvavan piidioksin ominaisuudet poikkeavat puhtaasta piidioksidista. Lisäksi piidioksidin kasvunopeus raerajoissa on erilainen yksikiteiseen pintaan nähden. Yhdessä edellä mainitut ilmiöt voivat tuottaa rakenteita rikkovia jännityksiä. Käytettäessä riittävän korkeita lämpötiloja lämpökäsittelyssä, likimain 1100°C, epäpuhtaudet diffusoituvat piikiteisiin vähentäen raerajan vaikutuksia piidioksidin kasvuun.

# Luku 3

## Polypiin jännitys

### 3.1 Jännityksen muodostuminen

Polypiikerroksen kokonaisjännitys  $\sigma_t$ , on kolmen jännityksen summa. Kokonaisjännitys koostuu ulkoisesta, sisäisestä ja lämpölaajenemiskerroinerojen aiheuttamasta jännityksestä. Ulkoinen jännitys johtuu ilmanpaineesta ja vastaavista tekijöistä. Sisäinen jännitys johtuu valmistusprosessista ja näin ollen riippuu materiaalin mikrorakenteesta. Lämpöjännitys johtuu alustakiteen ja ohuen kerroksen erilaisesta käyttäytymisestä valmistus- ja käyttölämpötiloissa. Lämpöjännitys saadaan yhtälöstä [7]

$$\sigma_{th} = (\alpha_f - \alpha_s)(\Delta T) \frac{E_f}{1 - \gamma_p}, \quad (3.1)$$

missä  $\alpha_f$  ja  $\alpha_s$  ovat ohuen kerroksen ja piin keskimääräisiä lämpölaajenemiskertoimia,  $\Delta T$  on kasvu- ja mittaustilanteiden erotus,  $E_f = 1,6 \times 10^{11}$  Pa on piin Youngin kimmokerroin ja  $\gamma_p = 0,17$  on Poissonin luku.

### 3.2 Jännityksen jakautuminen

Jännitykset kohtisuorilla tahkoilla voidaan jakaa kolmeen kohtisuoraan komponenttiin. Yksi komponenteista on pinnan normaalin suuntainen puristava tai vetävä jännitys, kahden muun ollessa pinnan tangentin suuntaisia leikkausjännityksiä.

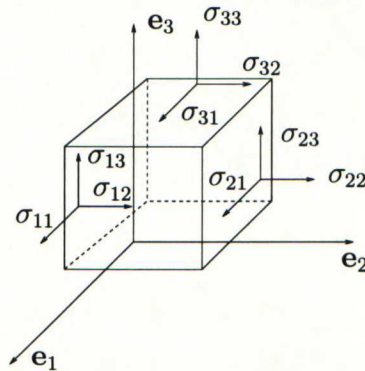


Puristava jännitys voidaan tuottaa esimerkiksi hydrostaattisella paineella. Hydrostaattisen paineen muuttuminen aiheuttaa materiaalin tilavuuden muuttumisen. Pinnan suuntaisia voimia voidaan tuottaa esimerkiksi taivuttamalla materiaalia. Taivutus aiheuttaa puristus- ja leikkausjännityksen, jotka riippuvat materiaalille ominaisesta Youngin kimmokertoimesta ja Poissonin luvusta.

Kuutiollisessa hilassa on kuusi tahkoa, joilla jokaisella on kolme jännityskomponenttia. Laskehtaessa yhteen samansuuntaisten sivujen jännityskomponentit, jää komponenttien lukumäärä yhdeksään. Jännityskomponentit voidaan kirjoittaa matriisimuodossa

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}. \quad (3.2)$$

Kuvassa 3.1 on havainnollistettu jännityskomponenttien ja indeksoinnin välistä yhteyttä.



**Kuva 3.1:** Kuvassa on esitetty jännitystensorin komponentit kuutiollisella hilakopilla. Vektorit  $e_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  ovat toisiaan vastaan kohtisuorassa olevia yksikkövektoreita.

Alustakiekkovo voi taipua polypiikerroksen valmistuksen jälkeen. Taipuminen voi johtua pinnan suuntaisista puristus- ja leikkausjännityksistä. Tällöin jännitystensori [8, 9]

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.3)$$

kun oletetaan alustakiekkovo pinnan normaalin olevan vektorin  $e_3$  suuntainen.

Jännitys aiheuttaa hilakopin venymisen. Suhteellisen venymän matriisikomponentit saadaan yhtälöstä [9]

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \\ 2\epsilon_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix}, \quad (3.4)$$

missä  $S_{ij}$ :t ovat elastisia sovituskvakioita. Taulukossa 3.1 on esitetty eri tutkimuksissa käytettyjä sovituskvakioiden arvoja.

**Taulukko 3.1:** Eri tutkimuksissa käytettyjä elastisten sovituskvakioiden arvoja piille.

	$S_{11}/\text{TPa}^{-1}$	$S_{12}/\text{TPa}^{-1}$	$S_{44}/\text{TPa}^{-1}$
Wolf [10]	7,69	-2,14	12,7
Anastassakis [11]	7,73	-2,15	12,70
Narayanan [9]	7,68	-2,14	12,7

## Luku 4

# Fotonien ja puolijohdemateriaalin vuorovaikutus

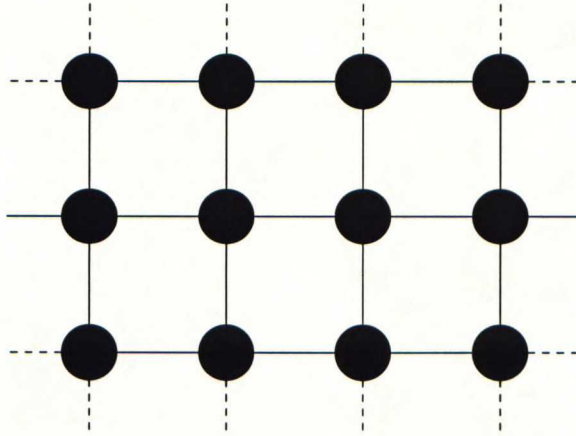
### 4.1 Atomien väliset vuorovaikutukset

Kiteisessä materiaalissa atomien vuorovaikutuksien kuvaamiseen on kehitetty neljä erilaista perusmallia [12]. Niiden tarkoituksena on kuvata vuorovaikutuksia, jotka vaikuttavat hilavärähtelyjen eli fononien ominaisuuksiin.

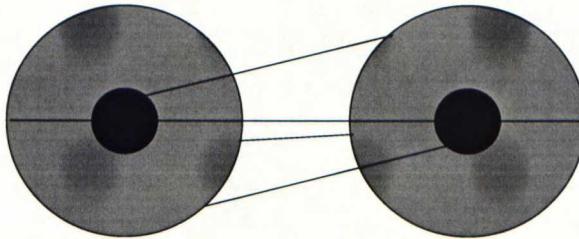
Massa-jousimallissa atomit ovat kovia palloja, jotka on yhdistetty jousilla. Niiden jousivakiot määritetään sovittamalla mittaustulokset kokeellisiin tuloksiin. Malli ei kuvaa hyvin fononien ominaisuuksia lyhyillä aallonpituuksilla. Lisäksi fononien taajuudet ovat epästabiileja leikkausjännityksen esiintyessä. Heikkouksistaan huolimatta mallin avulla on helppo ymmärtää fononien perusominaisuuksia. Kuvassa on 4.1 on havainnollistettu massa-jousimallia.

Kuorimallissa laajennetaan massa-jousimallia lisäämällä atomien ympärille kuoret. Kuorien välille sekä kuorien ja atomien välille lisätään jouset. Tällöin kahden atomin välillä on neljä jouta. Mallin avulla voidaan mallintaa pitkän kantomatkan Coulombin voiman vaikutusta. Mallin suurimpana heikkoutena voidaan pitää oletusta tasaisesta varausjakautumasta atomien ympärillä. Näin ei ole kovalenttisten sidosten osalta, sillä varaukset ovat jakautuneet jommallekummalle atomille ajallisesti. Piiatomien väliset sidokset ovat kovalenttisia. Kuvassa on 4.2 on esitetty periaatepiirros kuorimallista.





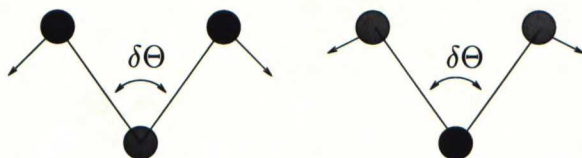
**Kuva 4.1:** Massa–jousimallin atomit on esitetty mustina palloina, joita yhdistää mustilla viivoilla esitetyt jouset.



**Kuva 4.2:** Kuorimallin atomeja on kuvattu mustilla palloilla, joita ympäröi harmaalla esitetty elektroniverho. Voimien vuorovaikutuksia kuvaavat mustat viivat.

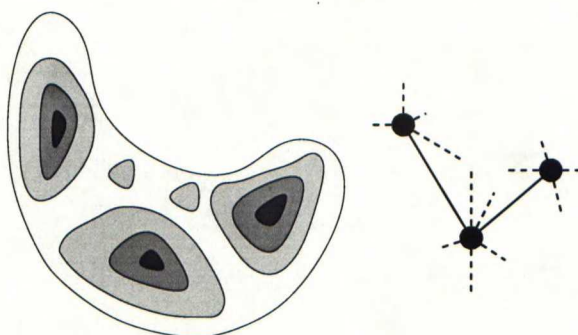
Sidosmallissa otetaan huomioon atomien välisten sidosten suuntautuminen. Värähtelymoodeja tutkitaan venyttämällä sidoksia ja muuttamalla niiden välistä kulmaa. Näin saatuja tuloksia kutsutaan valenssisiksi voimakentiksi, joista voidaan määrittää voimavakiot. Mallin etuna pidetään sen ennustuskykyä erilaisten molekyylien välillä, joilla on samanlaiset sidokset. Mallin heikkoutena voidaan pitää sen kykenemättömyyttä ennustaa Brillouinin vyöhykkeen keskellä olevan optisen fononin taajuutta, jota mitataan Ramanin spektroskopiassa. Kuvassa on 4.3 on havainnollistettu sidosmallia.

Sidosvarausmallissa sidosvarausten väliset voimavakiot lasketaan differentioimalla Hamiltonin operaattorin kokonaisenergiaa suhteessa ionin koordinaatteihin. Mallissa laskemalla tarkennetaan ionien välistä Coulombin vuorovaikutusta. Mallinnus vaatii suurta laskentatehoa, ja siksi on kehitetty useita approksimaatioita ja laskentamalleja. Kuvassa on 4.4 on visualisoitu sidos-



**Kuva 4.3:** Sidosmallissa eri atomeja on kuvattu eri sävyisillä ympyröillä. Atomeja yhdistävät mustat viivat kuvaavat vuorovaikuttavia voimia. Molekyyliin kohdistuvia ulkoisia voimia on kuvattu suorilla nuolilla ja niiden aiheuttaman taipumiskulman  $\delta\Theta$  muutosta kaksisuuntaisella käyrällä nuolella.

varausmallia.



**Kuva 4.4:** Vasemmalla puolella on periaatekuva tietokoneella lasketusta varausjakautumasta. Sidosvarausmallissa korkean varaustiheyden alueita on approksimoitu mustilla palloilla, joita yhdistää niiden välisiä voimia kuvaavat mustat viivat. Katkoviivat yhdistävät molekyyliin varaustihentymät ja kuvaavat vaihtelevasta varausjakautumasta aiheutuvia voimia.

## 4.2 Fononien dispersio

Atomit värähtelevät hilassa tasapainoasemansa ympärillä lämpöliikkeen johdosta. Liike aiheuttaa voimia, jotka välittyvät atomien välisissä sidoksissa Coulombin voiman välityksellä. Syntyneitä hilavärähtelyjä kutsutaan fononeiksi, joiden taajuus saadaan yksidimensioisessa massajousi approksimaation tapauksessa yhtälöstä [13]

$$\omega_k^2 = \frac{K(M+m)}{Mm} \left( 1 \pm \sqrt{1 - Mm \left( \frac{2 \sin(ka/2)}{M+m} \right)^2} \right), \quad (4.1)$$

missä  $K$  on jousivakio,  $M$  ja  $m$  ovat hilan peräkkäisten atomien massoja,  $a/2$  atomien välinen etäisyys ja  $k$  on aaltovektori. Taylorin approksimaatiolla ylähaaraksi saadaan

$$\omega_{k,+}^2 = \frac{K(M+m)}{Mm} \left( 2 - \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} - \frac{x^3}{16} - \frac{5x^4}{128} \dots \right) \approx \frac{2K(M+m)}{Mm} \quad (4.2)$$

ja alahaaraksi

$$\omega_{k,-}^2 = \frac{K(M+m)x}{2Mm} \left( 1 + \frac{x}{4} + \frac{x^2}{8} + \frac{5x^3}{128} \dots \right) \approx \frac{2K \sin^2(ka/2)}{M+m}, \quad (4.3)$$

missä  $x = Mm \left( \frac{2 \sin(ka/2)}{M+m} \right)^2$ . Lähellä Brillouinin vyöhykkeen keskustaa  $k \approx 0$ , jolloin  $\sin(ka/2) \approx ka/2$ . Vyöhykkeen reunan läheisyydessä  $k \approx \pm\pi/a$ , jolloin  $\sin(ka/2) \approx \pm 1$ . Lisäksi piille  $M = m$ , jolloin ensimmäisen asteen Taylorin approksimaatiosta saadaan

$$\omega_{k,+} = \sqrt{\frac{2K(M+m)}{(Mm)}} = 2\sqrt{\frac{K}{m}}, \quad (4.4)$$

$$\omega_{k,-}(k \approx 0) = \frac{Ka^2k^2}{2(M+m)} = \frac{ka}{2} \sqrt{\frac{K}{m}}, \quad (4.5)$$

ja

$$\omega_{k,-}(k \approx \pm\frac{\pi}{a}) = \frac{2K}{M+m} = \sqrt{\frac{K}{m}}. \quad (4.6)$$

Alahaara vastaa hilavärähtelyissä pituussuuntaista akustista ja ylähaara pituussuuntaista optista fononia.

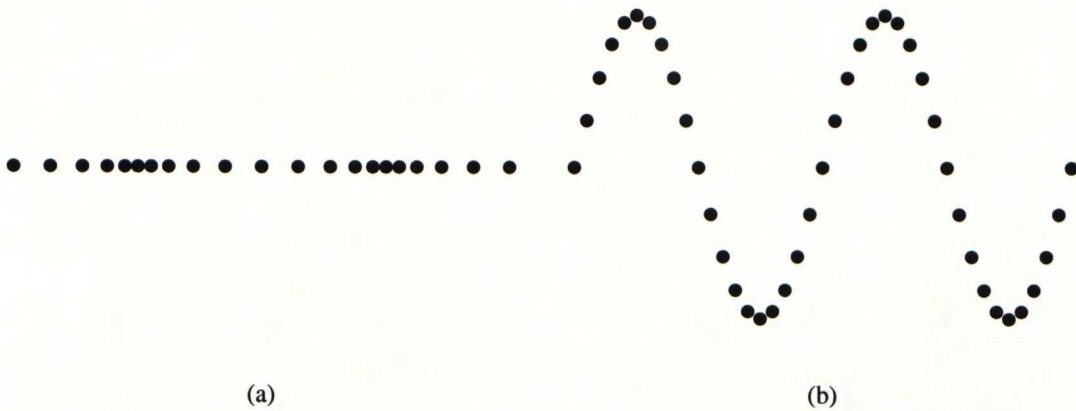
Hilavärähtely voi olla myös poikittaissuuntaista. Kuvissa 4.5(a) ja 4.5(b) on havainnollistettu pitkittäistä ja poikittaista fononia. Energialtaan TO- ja LO-fononit (engl. *Transverse Optical*, *Longitudinal Optical*, TO, LO) ovat piissä samansuuruiset, kun  $k \approx 0$  [12]. Tämä johtuu tasaisesta varausjakaumasta sidoksissa ja materiaalin kuutiollisesta pyörähdysymmetriasta. Rikotusta symmetriasta johtuen seostetussa piissä ja amorfisessa piidioksidissa fononit ovat jakautuneet eri energiatiloille. Epäpuhtaudet ja atomien sidosten epäsymmetria johtavat ylimääräisiin värähdystiloihin akustisen ja optisen haaran välisellä kielletyllä energiavälillä.

### 4.3 Fotonien ja fononien vuorovaikutus

Lämpöliikkeen aiheuttamaa atomien värähtelyä voidaan käsitellä aaltomaisena hilavärähtelynä, johon liittyy aaltovektori  $\mathbf{q}_j$ , taajuus  $\omega_j$  ja paikka  $\mathbf{r}$ . Värähtelyn amplitudi saadaan yhtälöstä [10]

$$Q_j = A_j e^{\pm i(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r} - \omega_j t)}, \quad (4.7)$$





**Kuva 4.5:** Kuvissa on havainnollistettu etenevän (a) pitkittäisen LO-fononin ja (b) poikittaisen TO-fononin poikkeuttamien atomien paikkaa. Fononin etenemissuunta on paperin tasossa sivusuuntainen.

missä  $A_j$  on vakio ja  $Q_j$  on värähtelyn normaalikordinaatti. Hilavärähtelyt voivat aiheuttaa materiaalin susceptibiliteetin muutoksen, mikä voi näkyä Ramanin sirontaspektrissä. Klassisessa mallissa tulevan valon sähkökenttä  $\mathbf{E}$  indusoi polarisaation  $\mathbf{P}$  yhtälön

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} = \epsilon_0 \chi \cdot \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)} \quad (4.8)$$

mukaisesti, missä  $\chi$  on susceptibiliteettitensori,  $\mathbf{k}_i$  ja  $\omega_i$  on tulevan valon suunta ja taajuus. Susceptibiliteetti voi muuttua hilavärähtelyjen  $Q_j$  funktiona. Taylorin sarjana

$$\chi = \chi_0 + \left( \frac{\partial \chi}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j + \left( \frac{\partial \chi}{\partial Q_j \partial Q_k} \right)_0 Q_j Q_k + \dots = \chi_0 + \chi_k^1 Q_j + \chi_k^2 Q_j Q_k + \dots \quad (4.9)$$

Edellisen yhtälön ensimmäisen termi liittyy Rayleighin sirontaan, toinen termi ensimmäisen asteen ja kolmas termi toisen asteen Ramanin sirontaan. Yhdistämällä yhtälöt 4.7–4.9 saadaan

$$\mathbf{P} \approx \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \chi_0 e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)} + \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \chi_j^1 A_j e^{-i(\omega_i \pm \omega_j)t} e^{i(\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}_j) \cdot \mathbf{r}}. \quad (4.10)$$

Yhtälöstä nähdään siroavan valon sisältävän kolme taajuuskomponenttia; Rayleighin sirontaa vastaa  $\omega_j$ ,  $\omega_i + \omega_j$  ja  $\omega_i - \omega_j$  vastaavat anti-Stokesin ja Stokesin taajuuksia, kun aaltovektorit ovat  $\mathbf{k}_i$  ja  $\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}_j$ .

Aaltovektori säilyy, kun sironnutta valoa mitataan samassa suunnassa näytteeseen osuvaan valoon nähden. Tästä seuraa  $\mathbf{q}_{i,j} \approx 0$ , jolloin yhden fotonin sironta vuorovaikuttaa vain Brillouinin vyöhykkeen keskellä (engl., *Brillouin zone-center phonon*). Muualla Brillouinin vyö-

hykkeessä fotonin kanssa vuorovaikuttava fononi voidaan mitata muuttamalla tulevan säteen kulmaa ja siroavan säteen mittauskulmaa. Tällöin  $\mathbf{q}_{i,j}$ :t ovat nollasta poikkeavia.

Yhtälöistä 4.7–4.9 voidaan johtaa helposti toisen asteen Ramanin sironta. Tällöin kahden fononin kanssa vuorovaikuttavan siroavan fotonin aaltovektori on  $\mathbf{k}_i \pm (\mathbf{q}_j + \mathbf{q}_k)$  ja taajuus  $\omega_i \pm \omega_j \pm \omega_k$ . Jos tulevan ja siroavan valon välinen suuntakulma on nolla, säilyy aaltovektori, jolloin  $\mathbf{q}_j + \mathbf{q}_k \approx 0$ . Tällöin mittauskulmilla ei ole merkitystä mitattaessa yksittäistä aaltovektoria Brillouinin vyöhykkeestä.

# Luku 5

## Ramanin spektroskopia

Optiset spektroskopiamenetelmät ovat tärkeitä puolijohdemateriaalien karakterisoinnissa. Materiaalista emittoituvien fotonien aallonpituutta, polarisaatiota ja vaihetta tutkimalla voidaan selvittää niiden emissioon vaikuttaneita prosesseja. Puolijohdemateriaaleissa optiset prosessit voidaan jakaa kahteen luokkaan; suoriin elektronien transitoihin perustuvat prosessit ovat luminesenssia, epäsuorat prosessit ovat epäelastista sirontaa.

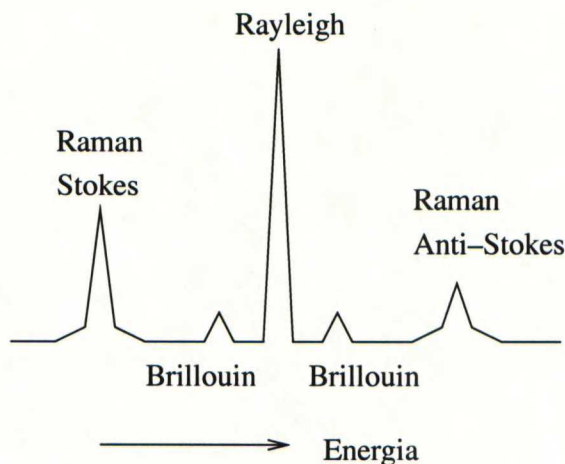
### 5.1 Ramanin sironta

Yksikiteisessä materiaalissa tapahtuva fotonien sironta voidaan jakaa kolmeen luokkaan sirontamekanismin mukaan. Sironneiden fotonien energijakaumaa ja suhteellista intensiteettiä on havainnollistettu kuvassa 5.1. Fononin ja fotonin vuorovaikutusmekanismi ilmenee Stokesin ja Anti-Stokesin sirontaviivoina [12, 13, 14]. Alhaisemmalla taajuudella emittoituva fotoni syntyy Stokesin mekanismissa, jossa fotoni luovuttaa osan energiastaan fononin luomiseen. Anti-Stokesin prosessissa fononi luovuttaa energiansa siroavalle fotonille.

Rayleighin sironnassa materiaalin kanssa vuorovaikuttava fotoni siroaa samalla energialla, sillä fotoni ei vuorovaikuta fononin kanssa. Brillouinin sironnassa fotoni vuorovaikuttaa akustisen fononin kanssa [12, 14]. Akustisen fononin vaikutusta sironneen fotonin taajuuteen on vaikea havaita johtuen fotonin ja fononin pienestä vuorovaikutuksen todennäköisyydestä.

Ramanin sironnassa fotoni vuorovaikuttaa optisen fononin kanssa. Siroavan fotonin energian muutos on suurempi kuin Brillouinin sironnassa. Ramanin sironta voidaan jakaa eri asteisiin





**Kuva 5.1:** Sironneen valon energian jakauma energian funktiona.

vuorovaikutusten lukumäärän mukaan: Ensimmäisen asteen Ramanin sironnassa fotoni vuorovaikuttaa yhden fononin kanssa. Toisen asteen sironnassa fotoni vuorovaikuttaa kahden fononin kanssa; molemmat fononit voivat syntyä tai tuhoutua yhtä aikaa tai toinen fononi voi syntyä ensimmäisen fononin tuhoutuessa. Fononien energiat eivät ole välttämättä samat.

Sironneiden fotonien energiaa vastaava taajuus suhteutetaan yleensä laservalon taajuuteen. Suhteellinen taajuus eli Ramanin siirtymä, saadaan yhtälöstä

$$\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda}, \quad (5.1)$$

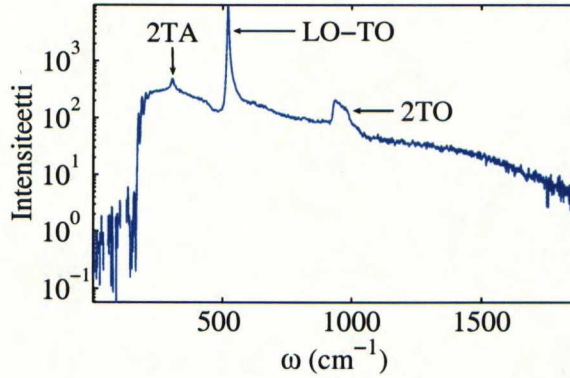
missä  $\lambda_0$  on Rayleighin ja  $\lambda$  Ramanin sironnan valon aallonpituus. Molempien aallonpituuksien yksikkö on senttimetri. Tyypillinen, useita fononeita sisältävä piin Ramanin sirontaspektri on esitetty kuvassa 5.2.

## 5.2 Sironnan lämpötilariippuvuus

Lämpöliike vaikuttaa fononien energiaan ja se on havaittavissa Ramanin sironnassa taajuussiirtymänä. Lämpölaajenemisen aiheuttama taajuussiirtymä voidaan arvioida yhtälöstä [16]

$$\omega_1 = (1 - 3\alpha\gamma\Delta T)\omega_2, \quad (5.2)$$

missä  $\omega_1$  on alkuperäinen sirontapiikin paikka,  $\omega_2$  on lämpötilan muutoksen  $\Delta T$  (K) muuttama taajuus,  $\alpha \sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  on polypiin lämpölaajenemiskerroin [17] ja  $\gamma \approx 1,0$  [18] on Grüneise-



**Kuva 5.2:** Kuvassa on esitetty piistä mitattu Ramanin spektri välillä 0–1800 cm<sup>-1</sup>. Kuvaan on merkitty tärkeimmät fotonien kanssa vuorovaikuttaneet fononityypit [15]. Merkintä TA tarkoittaa poikittaisen akustisen fononin, TO poikittaisen optisen ja LO pitkittävän optisen fononin kanssa tapahtunutta vuorovaikutusta. Numero 2 tarkoittaa toisen asteen sirontaa.

nin parametri piille vakiopaineessa [19]. Käytettäessä suurta laservalon intensiteettia, näyte voi paikallisesti lämmetä. Tämän vuoksi mittaukset täytyy tehdä samalla tehotasolla tulosten vertailukelpoisuuden mahdollistamiseksi. Lämpötilan vaikutus viivan levenemiseen voidaan tarvittaessa mitata. Viivan levenemä saadaan degeneroituneelle näytteelle yhtälöstä [20, 21]

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) \left( 1 + \frac{2}{e^{\hbar\omega_0/2k_bT} - 1} \right), \quad (5.3)$$

missä  $k_b$  on Boltzmannin vakio,  $\omega_0$  viivan sijainti ja  $\Gamma(0)$  sen leveys, kun lämpötila  $T = 0$  K. Lasersäteen lämmittämän näytteen lämpötila saadaan intensiteettien verrantona yhtälöstä [21, 22]

$$\frac{I_S}{I_{a-S}} = e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_bT}}, \quad (5.4)$$

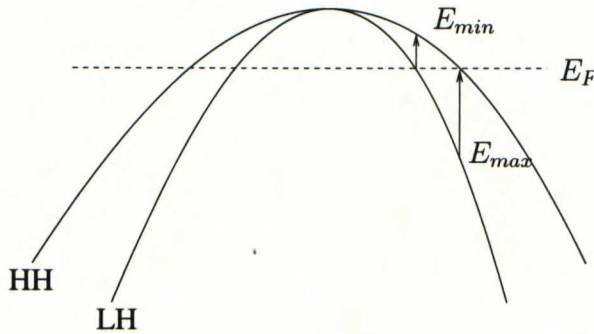
missä  $k_b$  on Boltzmannin vakio,  $T(K)$  lämpötila ja  $I_S$  sekä  $I_{a-S}$  ovat Stokesin ja anti-Stokesin viivojen intensiteetit. Termodynaamisessa tasapainossa Stokesin sirontatodennäköisyys on Anti-Stokesin sirontaa suurempi.

## 5.3 Seostuksen vaikutus sirontaan

### 5.3.1 Fanon ilmiö

Seostuksella on epäsymmetrinen vaikutus Ramanin sirontaspektrin levenemiseen [23, 24]. Leveneminen perustuu Fanon resonanssiin, missä diskreetin energiatilan fononit ja jatkuvan energiatilan varauksenkuljettajat interferoivat. Vuorovaikutus tuottaa konstruktivista ja deskruktiivista interferenssiä millä on vaikutus emissiospektrin muotoon.

Fanon ilmiö näkyy piissä, joka on voimakkaasti seostettua. Seostuksen vaikutuksesta Fermi-energian taso siirtyy kohti johtavuus- tai valenssivyötä, jolloin vöiden välillä tapahtuu transiitioita kuvan 5.3 mukaisesti energiavälillä  $E_{max} - E_{min}$ .



**Kuva 5.3:** Kuvassa on esitetty periaate Fanon ilmiön syntymekanismista. Kuvan raskaiden aukkojen vyötä on merkitty HH:lla (engl., *Heavy Holes*) ja kevyiden aukkojen LH:lla (engl., *Light Holes*). Transiitioita energiavöiden välillä on merkitty  $E_{max}$ :lla ja  $E_{min}$ :lla. Fermi-energiaa on merkitty  $E_F$ :lla.

Emissioviivan muoto saadaan Fanon interferenssin vaikuttaessa yhtälöstä [23, 25, 26]

$$I(\omega) = A + B \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2}, \quad \epsilon = \frac{\omega - \omega_0}{\Gamma}, \quad (5.5)$$

missä  $\omega$  on sironneen fotonin Ramanin siirtymä,  $\omega_0$  on emissioviivan huipun paikka ja  $\Gamma$  on Lorentzin funktion puoliarvoveveys. Parametrit  $A$  ja  $B$  ovat vakioita, ja  $q$  on symmetriaparametri. Boorilla seostetulle materiaalille  $q > 0$  ja fosforilla seostetulle  $q < 0$ . Tässä työssä Lorentzin viivan puoliarvoveyttä kutsutaan lyhyesti puoliarvoveydeksi.

Emissioviivan muodon määrittävä epäsymmetriaparametri määritellään  $1/q$ . Kirjallisuudessa on esitetty parametrin arvon riippuvan lineaarisesti vapaiden varauksenkuljettajien määrästä



[27]. Parametri riippuu myös virittävän laserin taajuudesta yhtälön  $\frac{1}{q} \propto E_0 - \hbar\omega_L$  mukaisesti, missä  $E_0 = 3,3$  eV ja  $\omega_L$  on virittävä taajuus.

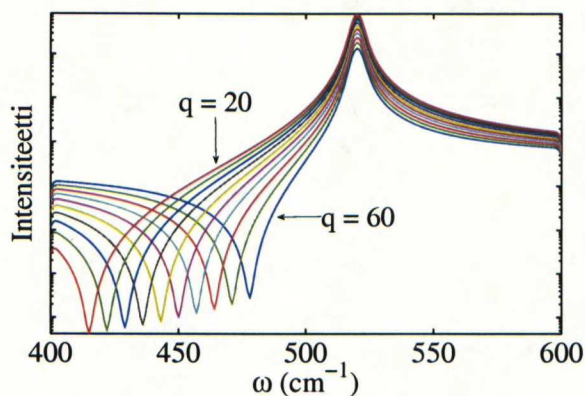
Puoliarvoleveyden riippuvuus seostuksesta saadaan yhtälöstä  $\Gamma \propto \frac{1}{E_F(N_h - N_l)}$ , missä  $E_F$  on Fermi-energia ja  $N_h$  sekä  $N_l$  ovat ylemmän (HH) sekä alemman (LH) valenssivyön varauksenkuljettajatiheyksiä. Yhtälö on voimassa lähellä Fermi-energian arvoja varauksenkuljettajatiheyden ollessa  $10^{18}$ – $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>.

### 5.3.2 Fanon viivamuotoanalyysi

Tarkasteltavien suureiden muutosten ollessa pieniä, viivamuotoanalyysi on tärkeä lähtökohta sovitettaessa laskennallista mallia mitattuun spektriin. Mitatun spektrin Fanon viivamuoto saadaan yhtälöstä 5.5, mikä voidaan kirjoittaa muodossa

$$I(\omega) = A + Bq^2 \frac{\Gamma^2}{\Delta\omega^2 + \Gamma^2} \left(1 + \frac{\Delta\omega}{q\Gamma}\right)^2, \quad (5.6)$$

missä  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ . Yhtälössä  $\frac{\Gamma^2}{\Delta\omega^2 + \Gamma^2}$  on symmetrinen Lorentzin funktio, jota Fanon viiva lähestyy asymptoottisesti  $q$ :n lähestyessä ääretöntä. Tällöin teoreettinen viivamuoto seuraa yhä huonommin mitattua spektriä, minkä korjaamiseksi täytyy huomioida mittauslaitteiston gausinen instrumenttikonvoluutio, jonka keskihajontaa merkitään  $\sigma$ :lla. Kuvassa 5.4 on havainnollistettu  $q$ :n vaikutusta instrumenttikonvoloiutuun Fanon viivamuotoon.



**Kuva 5.4:** Kuvassa on esitetty Fanon viivamuotoa kymmenen eri  $q$ :n arvoilla tasavälisesti 20:sta 60:een. Kuvan viivojen muut parametrit ovat  $A = 0$ ,  $B = 1$ ,  $\omega_0 = 520$  cm<sup>-1</sup>,  $\Gamma = 1,75$  cm<sup>-1</sup> ja  $\sigma = 1,75$  cm<sup>-1</sup>

Fanon viivaa sovittavalle algoritmille täytyy antaa alkuarvaukset parametreista. Tarkastelemalla konvolvoimattoman funktion raja-arvoa, saadaan

$$\lim_{\omega \rightarrow \pm\infty} I(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow \pm\infty} I(\omega) = A + B. \quad (5.7)$$

Lokaalit ääriarvokohdat saadaan asettamalla derivaatta nolaksi

$$\frac{dI(\epsilon)}{d\epsilon} = \left(1 + \frac{\epsilon}{q}\right) \frac{2(1 + \epsilon^2) - 2q\epsilon}{q} = 0, \quad (5.8)$$

josta voidaan valita yksinkertaisempi juuri  $\epsilon = -q$ . Tätä vastaavaksi ääriarvoksi saadaan

$$I(-q) = A. \quad (5.9)$$

Parametrin  $q$  arvo saadaan yhtälöstä

$$q = -\frac{\omega_q - \omega_0}{\Gamma}, \quad (5.10)$$

missä  $\Gamma$  on viivan puoliarvoveveys,  $\omega_0$  on viivan maksimin, ja  $\omega_q$  piikin viereisen minimin paikka. Parametri  $\omega_0$  voidaan arvioida mittaustuloksen maksimin paikaksi sekä  $\omega_q$  piikin vasemalla puolella olevan minimin paikaksi booriseostetuilla ja oikealla puolella fosfori- ja arsee-niseostetuilla näytteillä. Lorentzin funktion puoliarvoveveys  $\Gamma$  voidaan arvioida mitatun epäsymmetrisen piikin puoliarvovevyydestä. Hyvä alkuarvaus instrumenttikonvoluution keskihajonnalle saadaan esimerkiksi mittaamalla tasapintaisen yksikiteisen piin spektri ja sovittamalla siihen konvoloitu Fanon viivamuoto.

## 5.4 Jännityksen vaikutus sirontaan

Hilavärähtelyissä kiteen potentiaalienergia määrää efektiivisen jousivakion  $K_j^0$  kullekin värähtelytaajuudelle  $\omega_j$ . Ilman ulkoisia voimia näiden välillä on yhteys  $K_j^0 \propto \omega_{j0}^2$ .

Fononien taajuudet muuttuvat ulkoisten voimien venyttäessä tai puristaessa hilakoppeja. Taajuudenmuutokset voidaan määrittää laskemalla ominaisarvot matriisista [9]

$$\Delta \mathbf{K} = \begin{bmatrix} \Delta K_{11} & \Delta K_{12} & \Delta K_{13} \\ \Delta K_{12} & \Delta K_{22} & \Delta K_{23} \\ \Delta K_{13} & \Delta K_{23} & \Delta K_{33} \end{bmatrix}, \quad (5.11)$$

missä  $\Delta K_{ij}$ :t ovat fononien deformaatiopotentiaalien muutoksia. Deformaatiopotentiaalien muutokset voidaan määrittää yhtälöryhmästä

$$\begin{bmatrix} \Delta K_{11} \\ \Delta K_{22} \\ \Delta K_{33} \\ 2\Delta K_{23} \\ 2\Delta K_{13} \\ 2\Delta K_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{12} & 0 & 0 & 0 \\ K_{12} & K_{11} & K_{12} & 0 & 0 & 0 \\ K_{12} & K_{12} & K_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & K_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & K_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & K_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} \end{bmatrix}, \quad (5.12)$$

missä  $\epsilon_{ij}$  on määritettävissä yhtälöstä 3.4 ja  $K_{ij}$ :t ovat fononien deformaatiopotentiaaleja. Näille kokeellisesti määritettäville vakioille käytetään kirjallisuudessa yleensä myös merkintöjä  $K_{11} = p$ ,  $K_{12} = q$  ja  $K_{44} = r$  [10, 28]. Taulukossa 5.1 on esitetty eri tutkimuksissa julkaistuja deformaatiopotentiaalien arvoja.

**Taulukko 5.1:** Taulukossa on esitetty jännityksen aiheuttaman Ramanin siirtymän laskemiseen tarvittavia vakioita.

	$K_{11}/\omega_0^2$	$K_{12}/\omega_0^2$	$K_{44}/\omega_0^2$
Wolf [10]	-1,43	-1,89	-0,59
Anastassakis [11]	-1,40	-2,00	-0,67
Narayanan [9]	-1,43	-1,89	-0,59

Deformaatiopotentiaalimuutosmatriisin ominaisarvojen  $\lambda_j$  ja Ramanin sironnan taajuussiirtymän  $\omega_j$  välillä on yhteys [11]

$$\lambda_j = \omega_j^2 - \omega_{j0}^2 \approx 2\omega_{j0}(\omega_j - \omega_{j0}) = 2\omega_{j0}\Delta\omega. \quad (5.13)$$

missä  $\omega_{j0}$  on jännityksettömän materiaalin Ramanin sironnan intensiteetin maksimin paikka. Ominaisarvoja vastaavat ominaisvektorit ilmaisevat fononin polarisaation suunnan.

Fononien jakautuminen voidaan nähdä ominaisarvojen ja ominaisvektoreiden eroavaisuuksista. Uniaksiaalisen jännityksen tapauksessa kahden TO-fononin taajuus on sama LO-fononin Ramanin siirtymän poiketessa niistä.



Jännityksen ollessa uniakksiaalinen [100]–suuntaisesti jännitystensorin komponentit ovat nollija paitsi  $\sigma_{11}$ . Tällöin jännityksen vaikutus Ramanin siirtymään vaihtelee fononityypeittäin. Jännitys Ramanin siirtymän funktiona voidaan määrittää LO– ja TO–fononeille yhtälöstä

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^0 \frac{\Delta\omega}{\omega_0}, \quad (5.14)$$

missä vakio  $\sigma_{ij}^0$  on laskettu deformaatiopotentiaaleista ja elastisista sovituskertoimista.

## 5.5 Sironta eri syvyyksiltä

Ramanin sironnassa fotonit siroavat tilavuudesta, jonka määrittävät tulevan lasersäteen halkaisija ja tunkeutumissyvyys. Tunkeutumissyvyyteen vaikuttavaa aallonpituutta muuttamalla voidaan saada tietoa materiaalista eri syvyyksiltä. Suuremmilla aallonpituuksilla lisätään tunkeutumissyvyyttä  $d$ . Näytteen pinnan ja efektiivisen tunkeutumissyvyyden väliltä takaisin sironneen valon kokonaisintensiteetti voidaan laskea yhtälöstä [10]

$$I_s = I_0 D \int_0^d e^{-2\alpha x} dx = \frac{I_0 D}{2\alpha} (1 - e^{-2\alpha d}) \quad (5.15)$$

ja tätä syvemältä siroavan valon intensiteetti saadaan yhtälöstä

$$I_d = I_0 D \int_d^\infty e^{-2\alpha x} dx = \frac{I_0 D}{2\alpha} e^{-2\alpha d}, \quad (5.16)$$

missä  $I_0$  on tulevan säteen intensiteetti,  $D$  Ramanin sironnan poikkipinta-ala ja  $\alpha$  fotoabsorptiokerroin. Jos 10%:a valosta oletetaan siroavan tunkeutumissyvyyden alapuolelta, voidaan tunkeutumissyvyys määrittää yhtälöllä

$$d_p = \frac{-\ln(0,1)}{2\alpha}. \quad (5.17)$$

Taulukkoon 5.2 on merkitty eri aallonpituuksille määritetyt yksikiteisen piin absorptiokertoimet ja niitä vastaavat tunkeutumissyvyydet.

**Taulukko 5.2:** Taulukossa esitetään eri aallonpituuksien absorptiokertoimet yksikiteiselle piille ja niitä vastaavat tunkeutumissyvytydet huoneenlämpötilassa [29]. Ensimmäisessä sarakkeessa on valon aallonpituus, toisessa sitä vastaava energia elektroni-volteissa, kolmannessa aallonpituutta vastaava absorptiokerroin ja viimeisessä sarakkeessa on laskettu tunkeutumissyvyys.

$\lambda$ (nm)	E (eV)	$\alpha$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$d_p$ (nm)
430	2,88	5,7	202
465	2,66	3,6	320
565	2,19	0,73	1580
635	1,95	0,38	3030
680	1,82	0,24	4800
780	1,59	0,12	9600
850	1,45	0,06	19200

## 5.6 Kidekoon vaikutus Ramanin sirontaan

Kidekoko vaikuttaa Ramanin sironnan taajuussiirtymään. Piikin punasiirtymä voi olla saman-suuruinen jännityksen aiheuttaman siirtymän suuruuden kanssa [30]. Punasiirtymä voidaan laskea alle 300 Å:n kokoisia polypiiirakeita sisältävälle näytteelle yhtälöstä [31]

$$\Delta\omega_L = \omega_L - \omega_0 = -\frac{8843}{L^2}, \quad (5.18)$$

missä  $\Delta\omega_L(\text{cm}^{-1})$  on taajuussiirtymä ja  $L(\text{Å})$  on kiteen koko. Hyvin pienten kiteiden (10–30Å) tapauksessa täytyy huomioida kiteiden pienenevien pintojen vaikutus fononien tiloihin [32]. Taajuussiirtymä saadaan tällöin yhtälöstä [30]

$$\Delta\omega_L = -\sqrt{\frac{1}{2L}e^{-\pi^2} - \left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2}, \quad (5.19)$$

missä  $\gamma_0(\text{cm}^{-1})$  on Ramanin sirontaviivan puoliarvoleveys yksikiteisessä piissä. Tyypillisesti laskuissa oletetaan, että  $\omega_0 = 520 \text{ cm}^{-1}$  ja  $\gamma_0 = 3,5 \text{ cm}^{-1}$ . Yhtälössä on oletettu, että kiteet ovat pallon muotoisia ja niiden välissä on hyvin ohut alue amorfista piitä [33]. Käytettäessä suurta laserpisteen kokoa mittauksessa, todellisten kidesuuntien vaikutus keskiarvoistuu pois.

## 5.7 Sironnan polarisaatio

Fotonin ja fononin vuorovaikutuksen tehokkuus riippuu tulevan ja sironneen valon polarisaatioista yhtälön

$$I = C \sum_{j=x,y,z} |\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R}_j \cdot \mathbf{e}_s|^2 \quad (5.20)$$

mukaisesti, missä  $\mathbf{e}_i$  ja  $\mathbf{e}_s$  ovat tulevan ja siroavan valon polarisaatiovektorit ja  $\mathbf{R}_j$  on Ramanin tensori. Määriteltäessä piin koordinaatistoksi  $x = [100]$ ,  $y = [010]$  ja  $z = [001]$  tensorit ovat

$$\mathbf{R}_x = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}, \mathbf{R}_y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ ja } \mathbf{R}_z = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (5.21)$$

missä vakio  $d$  riippuu sirontatehokkuudesta. Takaisin sirottavan pinnan ollessa (001) suuntainen,  $\mathbf{R}_z$  vastaa  $z$  suuntaista LO-fononia, ja  $x$ - ja  $y$ -suuntaisia TO-fononeja  $\mathbf{R}_x$  ja  $\mathbf{R}_y$ .

LO- ja TO-fononien ominaisuuksia voidaan tutkia mittaamalla tunnettuja kidesuuntia ja haluttua polarisaatiosuuntaa [27]. Vastaavasti mittaamalla Ramanin sironnan intensiteettiä ja polarisaation suuntaa, voidaan kidesuuntien epäideaalisuudet määrittää varsin tarkasti pinnan karheudesta huolimatta [34]. Taulukoissa 5.3 ja 5.4 on esitetty, milloin Raman-sironta havaitaan piistä.

**Taulukko 5.3:** Valon polarisaation valintasäännöt  $[001]$ -suunnasta takaisinsiroavalle valolle. Valon tulo- ja sirontasuunnan vektoreita on merkitty polarisaatioita on merkitty  $\mathbf{e}_i$ :lla ja  $\mathbf{e}_s$ :lla. Tensoreiden yhteydessä esitetyt sironnan intensiteettiä kuvaavat luvut on laskettu yhtälöstä 5.20.

$\mathbf{e}_i$	$\mathbf{e}_s$	$\mathbf{R}_x$	$\mathbf{R}_y$	$\mathbf{R}_z$	$\mathbf{e}_i$	$\mathbf{e}_s$	$\mathbf{R}_x$	$\mathbf{R}_y$	$\mathbf{R}_z$	$\mathbf{e}_i$	$\mathbf{e}_s$	$\mathbf{R}_x$	$\mathbf{R}_y$	$\mathbf{R}_z$
$1\bar{1}0$	$0\bar{1}0$	0	0	1	$1\bar{1}0$	$010$	0	0	1	100	$0\bar{1}0$	0	0	1
100	$010$	0	0	1	110	$0\bar{1}0$	0	0	1	110	$010$	0	0	1
$2\bar{1}0$	$0\bar{1}0$	0	0	4	$2\bar{1}0$	$010$	0	0	4	200	$0\bar{1}0$	0	0	4
200	$010$	0	0	4	210	$0\bar{1}0$	0	0	4	210	$010$	0	0	4
210	$1\bar{1}0$	0	0	1	210	100	0	0	1	210	110	0	0	9
210	200	0	0	4	210	210	0	0	16					



**Taulukko 5.4:** Valon polarisaation valintasäännöt [110]–suunnasta takaisinsiroavalle valolle. Valon tulo– ja sirontasuunnan polarisaatiovektoreita on merkitty  $e_i$ :lla ja  $e_s$ :lla. Tensoreiden yhteydessä esitetyt sironnan intensiteettiä kuvaavat luvut on laskettu yhtälöstä 5.20.

$e_i$	$e_s$	$R_x$	$R_y$	$R_z$	$e_i$	$e_s$	$R_x$	$R_y$	$R_z$	$e_i$	$e_s$	$R_x$	$R_y$	$R_z$
$1\bar{1}\bar{1}$	$00\bar{1}$	1	1	0	$1\bar{1}0$	$00\bar{1}$	1	1	0	$1\bar{1}1$	$00\bar{1}$	1	1	0
$1\bar{1}1$	$001$	1	1	0	$1\bar{1}1$	$1\bar{1}\bar{1}$	0	0	4	$1\bar{1}1$	$1\bar{1}0$	1	1	4
$1\bar{1}1$	$1\bar{1}1$	4	4	4										

Mitattaessa laajan keräyskulman, eli suuren numeerisen aukon objektiivilla, valon kulkusuunta ei ole yksikäsitteinen ja sironnan intensiteetti saadaan integroimalla avaruuskulman  $\Omega$  yli yhtälön

$$I(\mathbf{R}_j) = C \int |\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{R}_j \cdot \mathbf{e}_i|^2 d\Omega \tag{5.22}$$

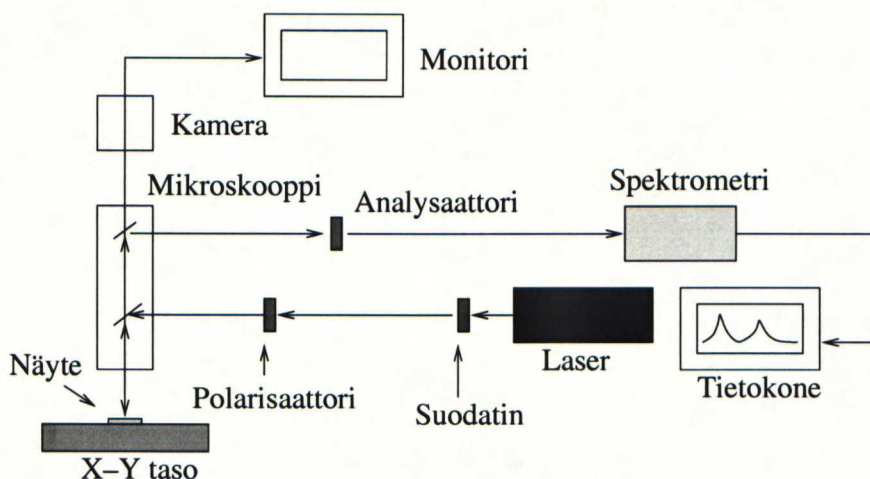
mukaisesti [35]. Summattaessa yhteen Ramanin tensoreita  $\mathbf{R}_j$  vastaavat intensiteetit  $I(\mathbf{R}_j)$ , huomataan suuren suurennoskerroimen 100X–objektiivin mittaavan pitkittäisten ja poikittaisten fononien superpositioita, jos polarisaattoreita ei käytetä.

## Luku 6

# Ramanin spektrometria

### 6.1 Ramanin spektroskopiaalaitteisto yleisesti

Ramanin sironta on epäelastinen prosessi, minkä vuoksi sirontatodennäköisyys on huomattavasti pienempi kuin Rayleighin sironnassa. Tyypillisesti yksi foton  $10^{12}$ :sta siroaa epäelastisesti [10] ja siksi mittauksessa tarvitaan herkkä detektori ja hyvälaatuinen monokromaattori erottamaan Ramanin sironta Rayleighin sironnasta. Kuvassa 6.1 on esitetty tärkeimmät ja yleisimmät mikro-Raman-spektroskopiaalaitteistoon kuuluvat osat.



**Kuva 6.1:** Periaatepiirros Ramanin spektrometrasta.

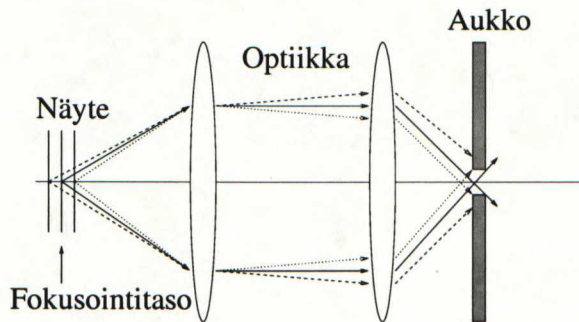
Valon lähteenä käytetään yleensä argon-ionilaseria. Laserin tuottamasta säteestä suodatetaan pois tarpeettomat spektrikomponentit. Säde ohjataan polarisaattoriin, jolla voidaan tarkistaa

lähtevän säteen polarisaatio. Lasersäde ohjataan mikroskoopin puoliläpäisevän peilin läpi näytteen pintaan. Konfokaalisella, eli samapolttopisteisellä mikroskoopilla tutkittavan alueen kokoa voidaan muuttaa yhdestä mikrometristä muutamaan mikrometriin. Pienen tutkittavan alueen takia näyte täytyy sijoittaa alustalle, jota voi liikuttaa kontrolloidusti monitorista saatavan kuvan avulla.

## 6.2 Mittauslaitteiston kokoonpano

Puuosaston puunjalostuksen kemian laboratoriossa on Ramanin sironnan mittaamiseen suunniteltu HoloProbe-mittauslaitteisto [36, 37]. Siinä käytetään lasersäteen tuottamiseen DBR-diodia (engl. *Distributed Bragg Reflector*, DBR) 785 nm:n aallonpituudella [38], eli lähi-infrapuna-alueella. Valo ohjataan monimuotokuidulla mikroskooppiin, jossa säde kohdistetaan valitulla objektiivilla näytteen pintaan.

Laitteistossa käytetään samanpolttopisteistä– eli konfokaalimikroskooppia, joka estää fokuksen ulkopuolelle jääneen valon pääsemisen analysoitavaksi. Konfokaaliominaisuudella parannetaan mittauksen syvyysresoluutiota. Konfokaalimikroskoopin toimintaperiaatetta on havainnollistettu kuvassa 6.2.



**Kuva 6.2:** Kuvassa on esitetty mikro-Raman-laitteistossa käytetyn konfokaalimikroskoopin toimintaperiaate.

Kuvassa 6.2 esitetyn pienen aukon tehtävä on estää polttopisteen ulkopuolelta tulevan valon pääsyn keräyskuiuun. Keräyskuidun pään toimiessa aukkona, on mikroskoopin tarkkuus diffraktiorajoitettu ja paikkaresoluutio saadaan yhtälöstä

$$\Delta x = 1,22 \frac{\lambda}{2NA}, \quad (6.1)$$



missä  $\Delta x$  on erotustarkkuus,  $\lambda$  laserin emittoima aallonpituus ja NA on objektiivin numeerinen aukko (engl., *Numerical Aperture*). Erotustarkkuus on tällöin  $0,5 \mu\text{m}$  käytettäessä  $0,95$ :n numeerisen aukon objektiivia.

Mikroskoopilla kerätty valo ohjataan optiseen kuituun. Mittauksissa käytettiin  $10 \mu\text{m}$ :n yksimuotokuitua, sillä se säilyttää  $100 \mu\text{m}$ :n monimuotokuitua paremmin valon polarisaation.

Keräyskuitu ohjaa valon spektrometriin. HoloProbe-spektrometrissä suodattimet ja hilat on toteutettu tilavuusvaihehologrammeilla, mikä mahdollistaa suuren tehokkuuden, hallittavan spektrin intensiteettivasteen ja alhaisen sironnan. Tilavuusvaihehologrammi on tehty läpinäkyvään materiaaliin, jonka taitekerroin vaihtelee periodisesti.

Kuvassa 6.3(a) on havainnollistettu suodattimen valmistuksen ja hilarakenteen periaatetta. Valmistetulla periodisella rakenteella transmissiokerroin on kaistanestoalueen keskellä alle  $0,0001\%$ .

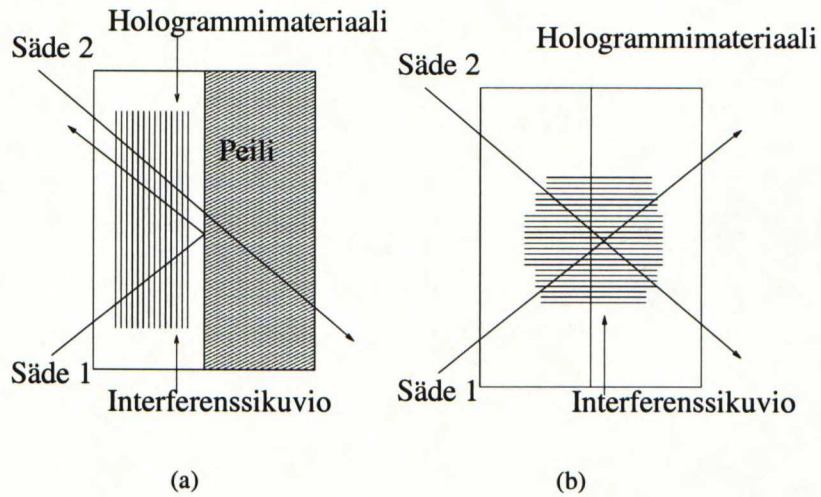
Kuvassa 6.3(b) havainnollistettu periodinen rakenne sirottaa valoa Braggin diffraktion mukaisesti, kun taas perinteinen hila toimii pintasirottavasti. Braggin sironnassa siroava aallonpituus  $\lambda$  riippuu yhtälön

$$2d \sin \theta = m\lambda \quad (6.2)$$

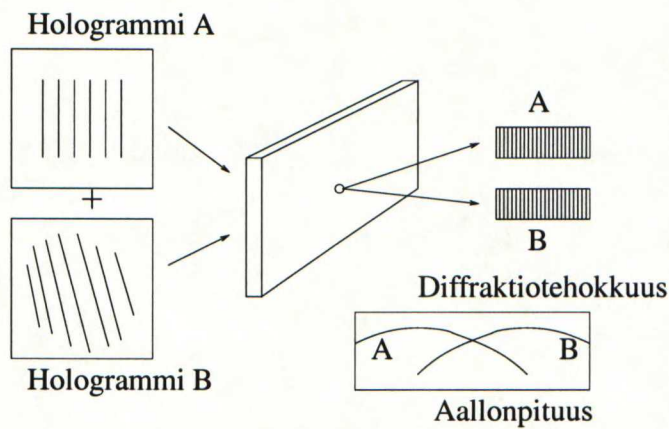
mukaisesti, missä  $\theta$  on tulevan valon ja pinnan normaalin välinen kulma ja  $d = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$  on sironnan kertaluku. Spektrometrissä käytetylle tiheälle ( $5000 \text{ uraa/mm}$ ) hilalle diffraktiotehokkuus on hyvä ainoastaan kertaluvuille  $d = 0$  ja  $\pm 1$ .

HoloProbe-spektrometrissä käytetään kahta hologrammia yhtä hologrammia laajemman spektrin tuottamiseen. Sironnan kertalukuja on poikkeutettu ja uria on käännetty hiukan toisiinsa nähden kuvan 6.4 mukaisesti. Tämän johdosta on mahdollista mitata valon spektri välillä  $100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ .

Spektrin mittaamiseen käytetään noin  $-40^\circ\text{C}$  asteeseen jäädytettyä CCD-detektoria (engl. *Charge Coupled Device*). Detektorilla mitataan koko spektri yhdellä valotuksella yhden  $\text{cm}^{-1}$ :n välein.



**Kuva 6.3:** Kuvassa (a) ja (b) on havainnollistettu samasta lähteestä jaetun lasersäteen muodostamaa interferenssikuviota hologrammimateriaalissa. Kuvan (a) tilavuusvaihehologrammia käytetään suodattimena ja kuvan (b) sirottavana hilana.



**Kuva 6.4:** Periaatepiirros kahden tilavuusvaihehologrammin käytöstä spektrin laajentamisessa. Eri hologrammeista sironnut valo mitataan eri detektoreilla ja tulokset yhdistetään tietokoneella.

# Luku 7

## Kokeelliset tulokset

### 7.1 Mitattavat näytteet

Tässä työssä mitatut piinäytteet lohkaistiin alustakiekoista kidesuunnan mukaisesti mahdollisimman tasaisen pinnan saamiseksi. Ramanin sirontaspektrit mitattiin poikkileikkauksista, ja joista tutkittiin fononiviivojen siirtymiä, puoliarvoleveyksiä ja epäsymmetrisyyksiä.

Booriseostuksen vaikutusta sirontaspektreihin mitattiin Okmetic OYJ:n toimittamista kymmenen yksikiteisen piikiekon sarjasta. Spektrien puoliarvoleveyksiä ja epäsymmetrisyyksiä tutkittiin resistiivisyyden funktiona ja Fanon funktion sovituksen onnistumista tarkasteltiin.

Jännityksen vaikutusta LO–TO–fononiviivan paikkaan tutkittiin taivuttamalla  $p^{++}$ -seostettua piinäytettä mekaanisesti, ja laskettua teoreettista jännitystä verrattiin fononiviivan Ramanin siirtymään. Verrannon avulla pyrittiin määrittämään jännityksen ja Ramanin siirtymän suhde yhdessä kidesuunnassa.

Kuudesta Okmetic OYJ:n valmistamasta SOI-näyteparista mitattiin polypiikerroksista sirontaprofiilit. Spektrien piikin siirtymistä pyrittiin määrittämään jännitysprofili ja tuloksia verrattiin alustakiekosta irroitettujen polypiikerrosten kaarevuussäteeseen. Lisäksi valmistuksen aikaisten kasvuparametrien vaihtelun ennustamiseen pyrittiin löytämään mitatuista spektreistä sopiva Fanon parametri, ja tuloksia verrattiin poikkileikkauksista mitattuihin pyyhkäisyelektronimikroskooppi- eli SEM-kuviin (engl., *Scanning Electron Microscope*). Taulukossa 7.1 on esitetty mitattujen näytteiden polypiikerrosten keskimääräiset paksuudet, alustakiekosta irroi-



tettujen polypiiliuskojen keskimääräiset kaarevuussäteet ja tieto polypiikerroksen jaksollisesta kasvusta valmistuksessa.

**Taulukko 7.1:** Taulukossa on esitetty työhön valittujen näytteiden nimet, polypiikerrosten keskimääräiset paksuudet, vapautettujen polypiiliuskojen kaarevuus ja mahdollinen polypiikerroksen jaksollinen kasvu valmistuksessa.

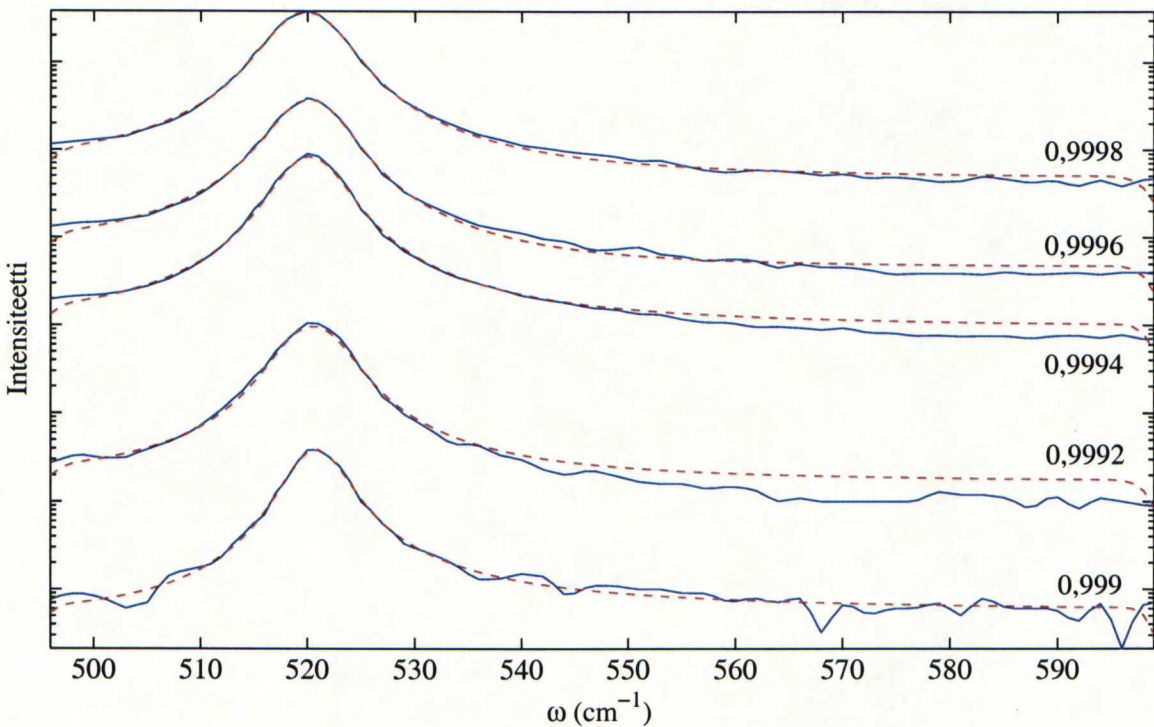
Näyte	Polypiikerroksen paksuus (μm)	Kaarevuus (mm)	Jaksollisuus
037	10,75	153,4	Kyllä
097	10,83	153,2	Kyllä
078	16,80	295,1	Kyllä
032	17,57	397,7	Kyllä
152	11,82	220,9	Kyllä
203	18,12	234,2	Kyllä
162	13,58	230,5	Kyllä
163	13,81	235,7	Kyllä
158	13,31	210,8	Kyllä
204	13,33	651,6	Kyllä
026	14,62	1531,0	Ei
208	14,68	250,3	Ei

## 7.2 Analysoinnin menetelmät

Tämän työn aikana mitattiin yhteensä yli 120 tuhatta spektriä. Mitattujen spektrien analysoinnissa käytettiin Tieteen tietotekniikan keskuksen laskentaresursseja ja ohjelmistona oli Matlab. Mitatut spektrit ladattiin muistiin Matlab:lle tehdyllä ohjelmalla. Spektrit rajattiin 495–600 cm<sup>-1</sup>:n alueelle, jolla viivamuodon havaittiin noudattavan Fanon teoriaa. Rajatun alueen spektrin Fanon viivamuodon parametrit määritettiin likimääräisesti käyrän piirteistä. Määritetyt parametrit syötettiin Matlab:n FSOLVE-toiminnolle, joka valitsi konvergenssin kannalta sopivimman algoritmin automaattisesti. Valitut algoritmit käyttivät käyrän sovitukseen pienimmän

neliösumman menetelmää (PNS) eri variaatioilla. Fanon viiva simuloitiin sovitukselta saaduilla uusilla parametreilla.

Mittaustuloksen ja simulaation vastaavuuden mittariksi valittiin korrelaatiokerroin, joka on pienimmän neliösumman sovituksen laadun mittari. Korrelaatiokertoimen käyttö myös poisti PNS-indikaattoriin liittyvän intensiteettiriippuvuuden, jolloin välttyttiin parametrien  $A:n$  ja  $B:n$  skaalaamisesta sopivan suuruiseksi. Käytettäessä gaussista konvoluutiota Fanon viivan kanssa, korrelaatiokerroin oli yli 0,999 mittaustuloksen ja oikein sovitettun simulaation välillä. Tätä pienemmillä kertoimilla olevat sovitukset jätettiin mittaustulosten analysoinnissa huomiotta virheellisinä. Kuvassa 7.1 on havainnollistettu mitattujen spektrien ja niihin sovitettujen käyrien välisen korrelaatiokertoimen määräytymistä.



**Kuva 7.1:** Kuvassa on havainnollistettu korrelaatiokertoimen määräytymistä mitatun ja siihen sovitettun käyrän välillä. Mitatut spektrit on merkitty yhtenäisellä sinisellä viivalla ja sovitetut käyrät punaisella katkoviivalla.

Kuvasta 7.1 nähdään LO–TO–fononiviivaan sovitettun käyrän seuraavan mittaustulosten piirteitä tarkasti. Korrelaatiokertoimen arvo määräytyykin pääasiassa käyrän oikeanpuoleisen hän-



nän sovituksen tarkkuudesta. Tarkkuus vaikuttaa voimakkaimmin epäsymmetrisyysparametrin  $1/q$  määrittämiseen. Sovitetuissa käyrissä havaitaan oikean- ja vasemmanpuoleisissa hännissä pientä intensiteetin laskua, mikä johtuu gaussisen konvoluution käyttämisestä.

## 7.3 Mittauslaitteisto

### 7.3.1 Laser

Ramanin mittauksiin käytettävässä laitteistossa käytettiin Toptica Photonics AG:n valmistamaa XTRA-diodilaseria [38]. Valmistaja ilmoittaa laserin toimivan yksimuotoisesti 785 nm aallonpituudella 900 Mhz:n pitkän ajan stabiilisuudella spektrin leveyden ollessa alle 10 MHz. Laserin ulostulotehon ilmoitetaan olevan yli 200 mW laitteeseen kytketyn valokaapelin päästä mitattuna.

Ilmoitettu laserin stabiilisuus rajoittaa Ramanin spektrien fononiviivojen paikan resoluutioksi  $0,03 \text{ Rcm}^{-1}$ , missä  $\text{Rcm}^{-1}$  tarkoittaa suhteellista aaltolukua. Epälineaarisia vaikutuksia Fanon viivan parametreihin ei pitäisi olla odotettavissa pitkästä aallonpituudesta johtuen. Suuri valoteho kuitenkin vaikuttaa epäsymmetrisyysparametriin [25], mikä tekee näytteistä määritetyistä parametreista laitekohtaisia.

Tärinän, lämpötilan ja optisen takaisinheijastuksen vaikutusta laserin aallonpituuteen tutkittiin TKK:n Mittaustekniikan laboratorion aallonpituusmittarilla, jonka resoluutio oli yksi pikometri ja absoluuttinen tarkkuus 5 pm.

XTRA-laser laitettiin pahvilaatikon päälle. Suurimmaksi ulostulevaksi tehoksi mitattiin 160 mW. Laitteeseen kytketyn valokaapelin päät puhdistettiin huolellisesti. Laitetta naputettiin kynällä mutta tärinän vaikutusta aallonpituuteen ei havaittu.

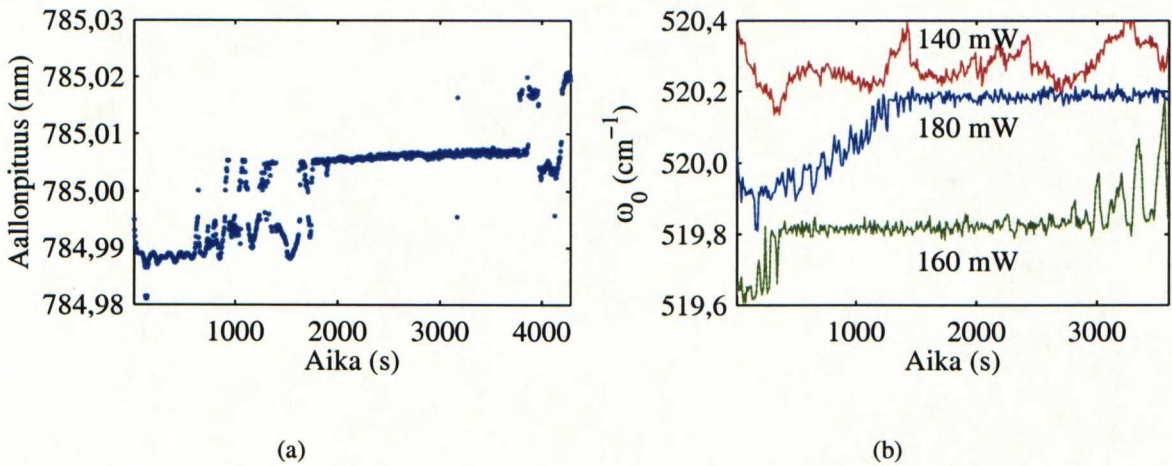
Optisen takaisinkytkennän vaikutusta tutkittiin yhdistämällä 90/10 kuitukytkentäinen tehonjakaja laserissa kiinni olevan valokaapelin päähän. Kymmenen prosentin haara jätettiin avoimeksi ja 90%:n haara kytkettiin aallonpituusmittariin. Kuvassa 7.2(a) on esitetty aikavälillä 1–1900s laserin aallonpituuden käyttäytyminen.

Ajanhetkellä 1900 s avoimen haaran päähän laitettiin geeliä, jonka taitekerroin on sama kuin kuidun ytimellä (engl. *index-matching gel*). Laserin aallonpituus stabiloitui yhteen moodiin



aikavälillä 1900–3900 s. Moodien vaihtelu saatiin uudestaan aikaan poistamalla geeli ja muuttamalla laserin tehoa edestakaisin noin 10 mW:a. Geeli poistettiin ja aallonpituus stabiloitui 785,02 nm:iin.

Lämpötilan vaikutusta kokeiltiin ajanhetkellä 3150 s. Laser nostettiin pahvilaatikon päältä käden päälle, jolloin aallonpituuden havaittiin käyvän kolmessa eri moodissa.



**Kuva 7.2:** Kuvassa (a) on esitetty laserin aallonpituus ajan funktiona. Kuvassa (b) on mitattu piin LO–TO fononipiikin paikkaa laserin eri tehoilla. Teho on mitattu laseriin kytketyn kuidun päästä.

Käytetyn tehon vaikutusta aallonpituuden stabiilisuuteen tutkittiin mittaamalla LO–TO fononipiikin paikkaa piistä Ramanin spektrometrillä. Näytteenä käytettiin Kaiser Optical:n toimittamaa vahvasti boorilla seostettua piipalaa ja mittaus suoritettiin mittaamalla spektrit liikuttamatta näytettä mittausten aikana. Laserin valoteho mitattiin ennen stabiilisuusmittausta ja suurimmaksi tehoksi saatiin 180 mW. Tunnin pituisia mittauksia tehtiin eri tehotasoilla, ja mittaustulos on esitetty kuvassa 7.2(b). Aallonpituusmittarilla tehdyssä mittauksessa havaittiin mittaustulosten voimakkaiden hyppäysten johtuvan laserin moodin vaihtumisesta. Ramanin stabiilisuusmittauksissa näiden moodien vaihtumisten havaittiin vähenevän laserin valotehoa nostettaessa.

Suurta tehoa käytettäessä ongelmaksi muodostui laserin kuumeneminen ja aallonpituuden mahdolliset vaihtelut huoneen lämpötilan muutosten vuoksi. Erilaisia jäähdytys- ja lämpötilan stabilointiratkaisuja kokeiltiin, ja ideoita testattiin Ramanin spektrometrillä stabiilisuusmittauksin Kaiser Optical:n piinäytteestä.

Lopulta parhaaksi havaittiin ratkaisu, jossa alumiinikuorinen laser oli asetettu metallikuorisen spektrometrin päälle. Laserin toimintataajuus asettui tunnin sisällä lopulliseen moodiinsa, mikä oletettavasti johtui spektrometrin kuoren ja laserin lämpötilan tasapainotilasta. Tällä ratkaisulla laser saatiin parhaiten toimimaan yhdessä moodissa. Käytettäessä suurempaa metallialustaa lopullisen toimintataajuuden saavuttaminen kesti pidempään.

Laserin moodistabiilisuuden saavuttamisen jälkeen pyrittiin minimoimaan lämpötilan muutosten aiheuttama taajuuden vaeltaminen moodin sisällä. Huoneen lämpötilan vaihtelusta tehtiin 24 tunnin lämpötilan seuranta tietokoneeseen kytketyllä Pt100-pohjaisella lämpötila-anturilla. Anturi oli suunniteltu käytettäväksi uppokuumentimen lämmittämien kaasujen lämpötilan seurantaan, mutta sen arvioitiin kykenevän mittaamaan huoneen lämpötilan muutokset yhden asteen tarkkuudella. Mittauksessa huoneenlämpötilan vaihtelu oli alle yksi Celsius-aste.

Ilmavirtojen minimoimiseksi laser suojattiin pahvilaatikolla, jolloin pahvilaatikon sisälle muodostuvan ilmapatjan oletettiin suojaavan laserlaitteen kuorta äkillisiltä lämpötilojen muutoksilta. Ratkaisu osoittautui toimivaksi mutta vuorokauden keskimääräisen lämpötilan nousu sekä ilmapatjan lämpötilan nousu saattoivat aiheuttaa satunnaisia moodihyppyjä. Lisätuulettimen tuottamaa ilmavirtaa laseria kohden voitiin lisätä nostamalla hiukan pahvilaatikon alareunaa, jolloin laser saatiin jäähtymään paremmin. Kokeilemalla eri pahvilaatikon asemointeja, ja tekemällä nopeita stabiilisuusmittauksia, saatiin laser toimimaan stabiilisti yleensä päiväkohtaisesti.

Laseriin kytketyn kuidun asennon muutoksen vaikutusta valotehoon tutkittiin kohdistamalla mikroskooppi piinäytteeseen ja seuraamalla spektrometrin CCD-kennon A/D-muuntimen ilmoittamaa piin LO-TO-fononiviivan maksimin intensiteetistä kertovaa lukua. Valokuidun asentoa muutettaessa muutama senttimetri lepoasennosta, havaittiin tämän luvun muuttuvan 7300:n ja 11300:n välillä. Kaapeli teipattiin pöytään asentoon, jossa intensiteetti sai suurimman arvonsa. Samalla myös havaittiin spektrometrin antaman luvun laskevan aina, kun valokaapelin asentoa pyrittiin esimerkiksi oikaisemaan. Pienentyneen valotehon havaittiin olevan yhteydessä moodihyppyihin ja taajuuden ajautumiseen sillä kaapelin teippaamisen jälkeen toimintataajuus pysyi pidempiä aikoja stabiilina kuin aiemmin.



### 7.3.2 Optiikka

Työssä esitettävät mittaukset suoritettiin käyttämällä objektiivia, jonka suurennus on 100X ja numeerinen aukko 0,95. Mikroskooppiin oli kytketty videokamera, jonka avulla arvioitiin laserpisteen halkaisijaksi  $2\text{ }\mu\text{m}$  mikroskoopin ollessa fokuksituna. Arviointi suoritettiin vertaamalla pisteen halkaisijaa polypiikerroksen paksuuteen.

Mikroskoopin fokuksen huomattiin muuttuvan kytkettäessä laservalo päälle. Riippuvuuden vuoksi mikroskoopin lamppua pidettiin jatkuvasti päällä ja puoli tuntia ennen mittauksen aloittamista pelkästään laservalon annettiin läpäistä objektiivi, jolloin fokuksaisuus pysyi mittauksen ajan likimain vakiona.

Polypiikerroksia mitattaessa objektiivin korkeutta ohjattiin muuttuvan pinnan korkeuden mukaan pietsosähköisellä moottorilla  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  tarkkuudella [39]. Laitteen ohjausta varten kirjoitettiin mittausohjelma, joka säätö objektiivin korkeuden spektrometrille menevän intensiteetin maksimoimiseksi.

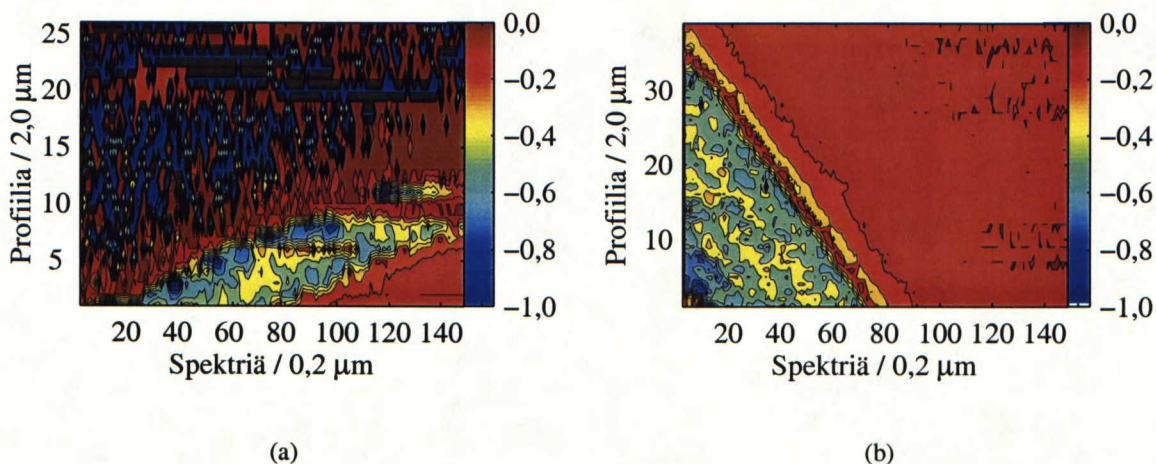
### 7.3.3 Ohjauslaitteet

Mitattujen näytteiden liikuttamiseen käytettiin alustassa kiinni olevia mikroruuveja liikuttavia askelmoottoreita, joille valmistaja ilmoittaa  $0,02\text{ }\mu\text{m}$  ohjausaskeleen ja  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  toistettavuuden [40]. Askelmoottoreita ohjattiin itse tehdyllä mittausohjelmalla. Noin  $2,0\text{ }\mu\text{m}$  välitys poistettiin yliajamalla moottoria  $2\text{ }\mu\text{m}$  palauttavaan suuntaan ja palauttamalla saman verran eteenpäin.

Ramanin sirontakarttojen mittaamiseksi moottorien liikeradan toistettavuus mitattiin kokeessa, joka sisälsi yhteensä 375 liikettä yhdellä moottorilla (vaaka-akseli). Varsinaista polypiikerrosta varten suoritettiin 150 liikettä  $0,2\text{ }\mu\text{m}$ :n välein ja 225 liikettä tehtiin siirrettäessä näytettä referenssipisteen mittausta varten. Moottori palautettiin mittauksen päätteeksi lähtöpisteeseen ja epälineaarisen liikkeen aiheuttama sijainnin virhe kompensoitiin ohjaamalla moottoria sopivaan suuntaan. Toista moottoria siirrettiin eteenpäin (pystyakseli), ja mittaus yhden moottorin ohjauksella vaaka-akselilla suoritettiin uudestaan. Kuvissa 7.3(a) ja 7.3(b) on esitetty epälineaarisen liikkeen määrittämiseksi mitattuja karttoja.

Karttojen avulla määritettiin kompensointiliikkeen suuruudeksi  $+1,6\text{ }\mu\text{m}$ , jolloin karkeasti arvioiden työntävässä suunnassa moottorin liikerata on liikettä kohden  $4,3\text{ nm}$  pienempi kuin





**Kuva 7.3:** Kuvissa (a) ja (b) on esitetty askelmoottorin epälineaarisesta toiminnasta johtuvat vääristymät Ramanin 2D-kartoissa. Profiilimittausten aloituspaikkaa siirrettiin epälineaarisen liikkeen kompensoimiseksi. Kuvassa (a) on esitetty kompensoimattoman ja kuvassa (b)  $+2,0 \mu\text{m}$ :lla kompensoidun askelmoottorin vaikutus 2D-kartan vääristymiseen. Polypiin mittausasteikko on referenssipisteen ja mitatun fononiviivan Ramanin siirtymän ero. Vaaka-akseleilla on esitetty 150 spektriä  $0,2 \mu\text{m}$ :n välein. Pystyakseleilla on esitetty  $2 \mu\text{m}$ :n välein mitatut profiilit.

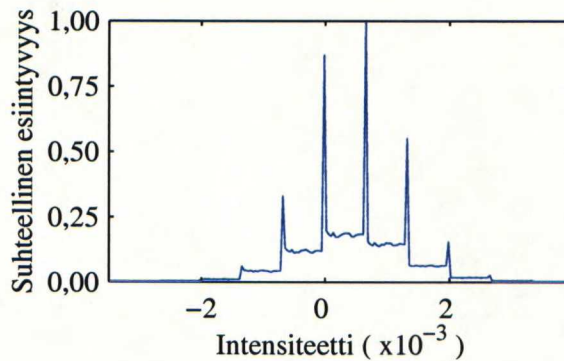
palauttavassa suunnassa.

### 7.3.4 Spektrometri

Mittauslaitteiston spektrometrinä käytettiin Kaiser Optical:n valmistamaa spektrometriä [36]. Näytteestä sironneen spektrin eri taajuiset komponentit mitataan laitteessa CCD-kennolla yhtäaikaan. CCD-kenno luetaan 16-bittisellä lineaarisella A/D-muuntimella, jolloin intensiteetin mittausresoluutio on  $1/2^{16}$ . Mittaukset suoritettiin yhden sekunnin valotusajalla ja niistä poistettiin taustasäteilyn ja pimeävirran aiheuttamat ilmiöt, minkä johdosta mittausaika kolminkertaistui.

Näytteestä mitattu spektri tallennettiin kuuden merkin tarkkuudella sisältäen desimaalimerkin. Äärellisestä mittausresoluutiosta johtuvaa kvantisointikohinaa analysoitiin kuvassa 7.3(a) esitetyn mittauksen avulla näytteeseen osumattomista spektreistä. Mittauksesta valittiin tuhat spektriä, joiden intensiteettijakauma laskettiin. Jakaumaa kuvaava histogrammi on esitetty kuvassa

7.4.



**Kuva 7.4:** Kuvassa on esitetty spektrometrin kvantisointikohinan intensiteetin jakautuma.

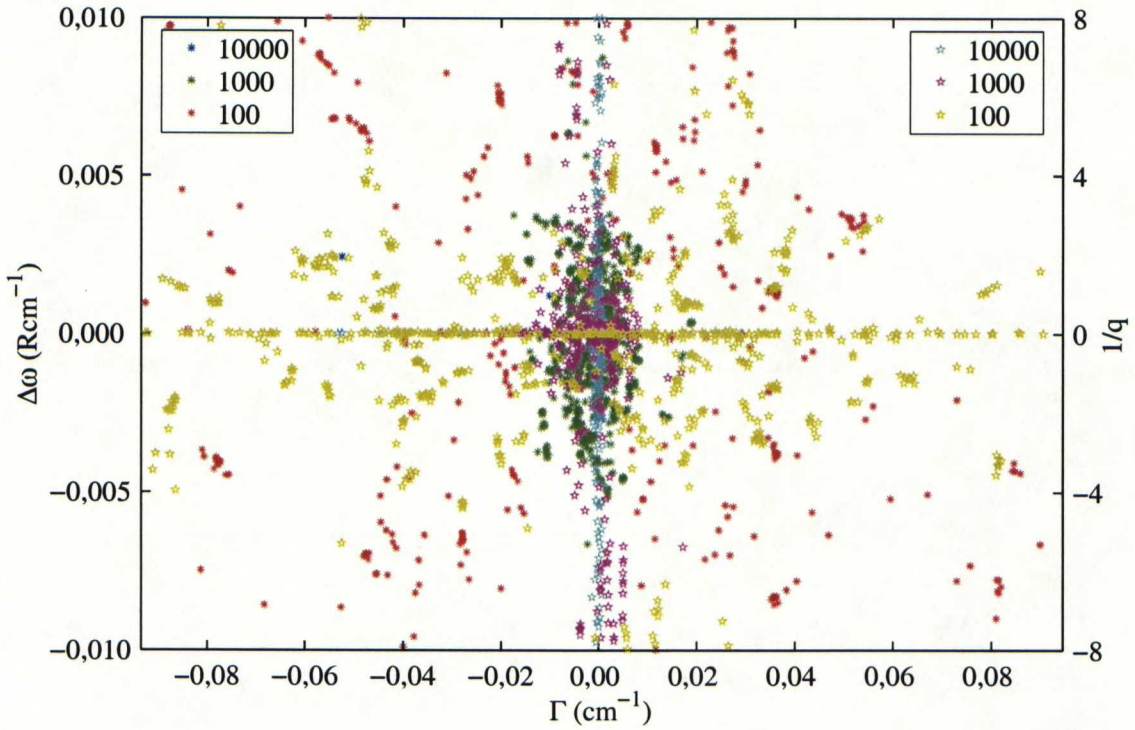
Kohinan vaikutusta parametrien määrittämisen tarkkuuteen mallinnettiin mittauksen eri intensiteettitasoilla. Tuhannesta spektristä valittiin satunnaisesti tallennettavaksi sata spektriä. Määritettyjen spektrien parametrit ja tulokset tallennettiin myöhempää tarkastelua varten.

Tallennettuja Fanon parametreja A ja B skaalattiin siten, että Fanon funktion maksimi on 100, 1000 ja 10000. Parametreille laskettiin Fanon käyrä ja satunnaisesti valitut kohinaspektrit lisättiin laskettuihin käyriin. Saatuihin käyriin sovitettiin Fanon funktio ja uusien parametrien arvot vähennettiin edellisistä. Kuvassa 7.5 on esitetty parametrien hajontaa eri maksimin arvoilla.

Kuvasta 7.5 nähdään piikin paikan resoluution olevan yli  $0,02 \text{ Rcm}^{-1}$  maksimi-intensiteetin ollessa sata. Kuvaa suurentamalla nähtiin resoluution olevan  $0,1 \text{ Rcm}^{-1}$ . Paikan resoluutio on vastaavasti  $0,01 \text{ Rcm}^{-1}$  intensiteetin ollessa tuhat, mikä on tavoiteltava tarkkuus haluttaessa määrittää piin jännityksiä muutaman megapascalin tarkkuudella. Kuvasta on vaikea havaita sinisellä merkittyjä tähtiä, sillä useimmat niistä peittyvät muiden pisteiden alle. Kuvaa suurentamalla saadaan merkintää vastaavan piikin paikan resoluutioksi  $0,001 \text{ Rcm}^{-1}$  intensiteetin ollessa 10000. Tämän työn mittauksissa päästiin mikroskoopin automaattisen fokusoinnin ansiosta säännönmukaisesti tätäkin korkeampiin intensiteetteihin.

Puoliarvoleveyden  $\Gamma$  resoluutio on yli  $0,2 \text{ Rcm}^{-1}$  intensiteetin ollessa sata. Vastaavasti tarkkuus on  $0,02 \text{ Rcm}^{-1}$  intensiteetin ollessa tuhat. Luvun ollessa 10000, resoluutioksi määritettiin  $0,0032 \text{ Rcm}^{-1}$ . Puoliarvoleveyden havaitaan pienenevän epälineaarisesti intensiteetin kasvaessa toisin kuin piin paikan tapauksessa.





**Kuva 7.5:** Kuvassa on esitetty kohinasta johtuvan parametrien hajonnan mallinnuksen tulos mittauksen eri intensiteettitasoilla. Tähdet (\*) kuvaavat piikin paikan ja viisisakaraiset tähdet (pentagrammit)  $1/q$ :n hajontaa puoliarvoleveyden funktiona. Intensiteettitasojen värit ja eri akseleille kuuluvat symbolit on merkitty laatikoihin vastaavien akselien puolelle.

Kuvasta nähdään epäsymmetrisyysparametrin  $1/q$ :n osalta tuloksissa hajonnan pienenevän pienenevillä intensiteettitasoilla. Fanon ilmiön havaitseminen kohinan alta hankaloituu intensiteettitason ollessa alhainen, jolloin sovittaessa algoritmi pyrkii käyttämään suurta  $q$ :n arvoa. Epäsymmetrisyysparametrin kasvaessa sovittava viivamuoto lähestyy Lorentzin funktiota. Tällöin  $q$ :n käänteislukujen erotus on suhteellisesti pienempi kuin pienten  $q$ :n käänteislukujen, mikä nähdään yhtälöstä

$$\Delta\left(\frac{1}{q}\right) = \frac{\Delta q}{q^2}, \quad (7.1)$$

missä  $\Delta\left(\frac{1}{q}\right)$  on kuvassa esitetty poikkeaman suuruus,  $\Delta q$  on  $q$ :n määrittämisessä tehty virhe ja  $q^2$  on parametrin alkuperäinen arvo. Kuvasta nähdään  $1/q$ :n hajonnan olevan erittäin suurta intensiteetin ollessa 10000. Hajonnan suuruus johtuu siitä, ettei huonosti sovittuneita käyriä



karsittu korrelaatiokertoimen perusteella.

## 7.4 Mittaustulokset

### 7.4.1 Seostuksen vaikutus parametreihin

Laitteistokohtaista seostuksen vaikutusta Fanon viivamuotoon haluttiin selvittää. Mittauksen tarkkuuden ja toistettavuuden odotettiin samalla toimivan mittausmenetelmän luotettavuuden yleisenä mittarina.

Koemittauksissa havaittiin mitattavan pinnan vaikuttavan voimakkaasti tulosten laatuun. Pinnan epätasaisuudet, kuten sahattu poikkipinta tai lohkeamispinnan porrasaskelma tuottivat mittauksessa spektriltään erilaisen tuloksen tasaiseen pintaan nähden. Koesarja mitattiin myös näytteiden pinnan päältä mutta mittaukset epäonnistuivat näytteiden erilaisen kidesuunnan, pinnan epätasaisuuden ja pintakäsittelyn vuoksi.

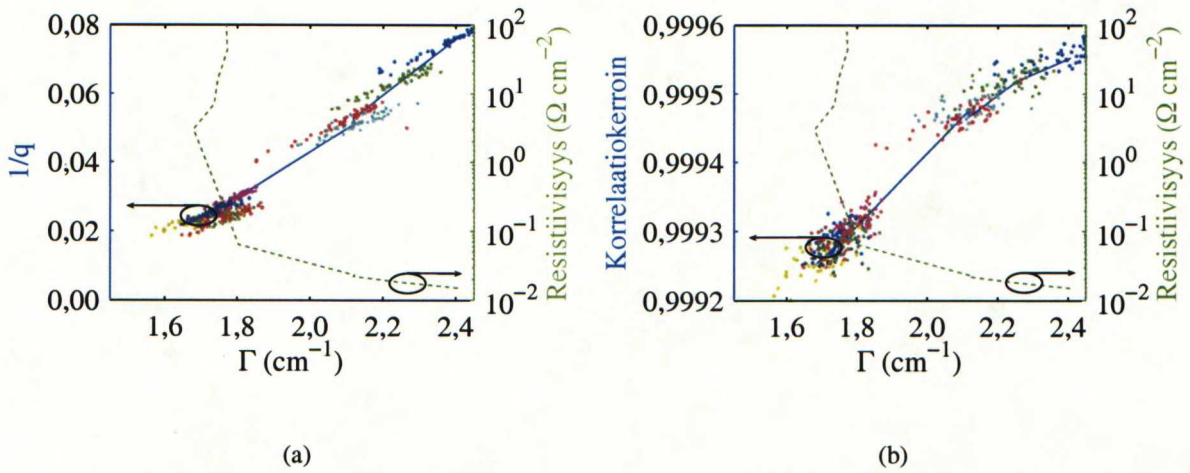
Työssä esitettävät näytteet pyrittiin lohkaisemaan kidesuunnan mukaisesti. Poikkipinnoilta mitattiin viisikymmentä spektriä neljän mikrometrin välein. Mikroskooppi säädettiin automaattisesti uudelleen  $0,1\text{ }\mu\text{m}$ :n tarkkuudella intensiteetin muuttuessa yli viisi prosenttia edellisestä fokusoidusta mittauksesta.

Käyriin sovitettiin Fanon funktio gaussisella konvoluutiolla. Selvästi heikosti sovittuneet käyrät karsittiin korrelaatiokertoimen perusteella. Kuvissa 7.6(a) ja 7.6(b) on esitetty näytesarjan spektreistä määritetyt tulokset.

Kuvista 7.6(a) ja 7.6(b) huomataan spektrien hajautuvan voimakkaasti näytesarjan sisällä. Tähän lienee syynä näytteen poikkipinnan laadun vaihtelut paikan funktiona. Pinnan epätasaisuus; kuopat ja askelmat tuottavat tasaiseen pintaan nähden erilaisen epäideaalisen spektrin, johon voi olla vaikea sovittaa Fanon funktiota luotettavasti kaikkien parametrien osalta. Spektrejä analysoitaessa havaittiin Matlab:n FSOLVE-funktion tuottavan ilmoituksia epätäydellisestä konvergenssista.

Spektrijoukkojen mediaanien kautta sovitettiin  $\Gamma$ :lle ja  $1/q$ :lle yhtälö resistiivisyyden funktiona. Paras sovitus oli kuudetta astetta yhtälöiden

$$\Gamma = 10^{-4} \cdot (81x^6 - 240x^5 - 73x^4 + 330x^3 + 520x^2 - 200x + 17000) \quad (7.2)$$



**Kuva 7.6:** Kuvissa (a) ja (b) on esitetty booriseostettujen näytteiden spektrien mittauksista määritettyjen parametrien arvot. Kuvassa (a) on esitetty  $1/q$  ja resistiivisyys  $\Gamma$ :n funktiona, missä eri mittauksiin kuuluvien spektrejä on merkitty eri väreillä. Spektrijoukkojen mediaanit on yhdistetty yhtenäisellä sinisellä viivalla. Vihreä katkoviiva yhdistää mittaussarjan  $\Gamma$ :en mediaaneja resistiivisyyden funktiona. Kuvassa (b) on merkitty spektrijoukot samoin eri värein. Sinisellä yhtenäisellä viivalla on yhdistetty joukkojen mediaanit. Joukkojen puoliarvoveyksiä yhdistävä vihreä katkoviiva suhteuttaa korrelaatiokertoimen asteikon näytteiden resistiivisyyteen.

ja

$$\frac{1}{q} = 10^{-4} \cdot (12x^6 - 26x^5 - 35x^4 + 52x^3 + 58x^2 - 38x + 230) \quad (7.3)$$

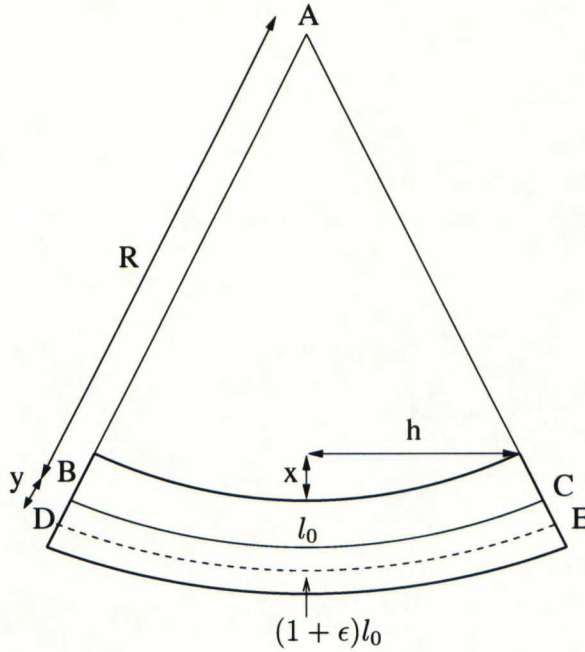
mukaisesti, missä  $x = \ln(\rho)$  ja  $\rho$  ( $\Omega\text{cm}^{-2}$ ) on resistiivisyys.

Fanon teorian pätevyyttä tutkittiin korrelaatiokertoimen avulla puoliarvoveyden funktiona. Kuvasta 7.6(b) nähdään korrelaatiokertoimen ja  $\Gamma$ :n välillä olevan lähes logaritminen riippuvuus. Suurilla resistiivisyyksillä eli pienillä puoliarvoveyksillä näytteiden spektrijoukot alkavat kasaantua, mikä kertoo teorian selitysvoiman rajan pienimmälle viivan epäsymmetrisydelle eli alhaisimmalle seostustasolle.

## 7.4.2 Taivutusjännityksen jakautuminen

Uniaksiaalisessa jännityksessä Ramanin sironnan taajuussiirtymä riippuu lineaarisesti jännityksestä. Materiaalin taipuessa, sisäpuolella oleva pinta on puristavassa ja ulkopinta vetävässä

jännityksessä neutraaliakselin ollessa jännityksettömässä tilassa.



**Kuva 7.7:** Kuvassa on esitetty taipuneen palkin sisäisen pituuden muutos paikan funktiona.

Kuvassa 7.7 on esitetty periaatekuva taivutetusta piiliuskasta. Yhdenmukaisista sektoreista  $ABC$  ja  $ADE$  saadaan verranto

$$\frac{R + y}{y} = \frac{(1 + \epsilon)l_0}{l_0}, \quad (7.4)$$

missä  $R$  on neutraaliakseliin yhtyvän ympyrän säde,  $l_0$  neutraaliakselin pituus,  $y$  poikkeama neutraaliakselilta ja  $\epsilon(y)$  sitä vastaavan akselin pituus. Tästä saadaan venymälle

$$\epsilon = \frac{y}{R}. \quad (7.5)$$

Neutraaliakseliin yhtyvän ympyrän säde

$$R = \frac{h^2 + x^2}{2x} \approx \frac{h^2}{2x}, \quad (7.6)$$

missä  $h$  on taivutuspituuden puolikas ja  $x \ll h$  liuskan taipuma. Hooken laista saadaan jännitykseksi [41]

$$\sigma = Y\epsilon, \quad (7.7)$$

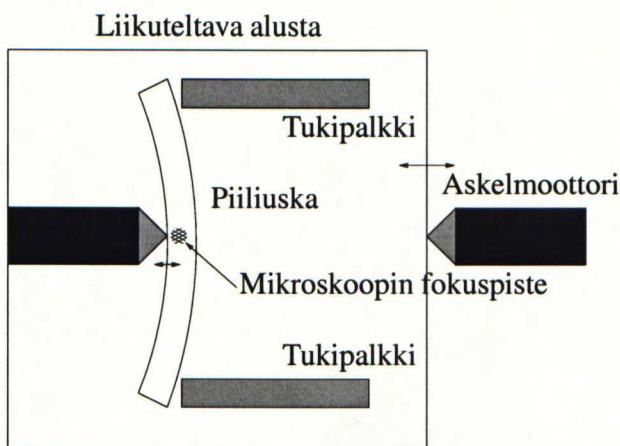
missä  $Y = \frac{1}{s_{11}}$  on Youngin kimmokerroin yksikiteiselle piille [42] kuvan 7.7 mukaisessa taivutuksessa.



### 7.4.3 Ramanin sironta taivutetusta näytteestä

Kirjallisuudessa on esitetty fononiviivan siirtymän  $\Delta\omega$  ja jännityksen  $\sigma$  suhteen  $\sigma/\Delta\omega$  olevan vakio mutta vakion suuruudesta on ollut vaihtelevia tuloksia. Tässä työssä haluttiin selvittää  $\sigma/\Delta\omega$ :n suuruus piiliuskan taivutusmittauksella.

Taivutus suoritettiin kuvan 7.8 mukaisella laitteistolla. Mittausalusta valmistettiin jyrsimellä ja kappaleen mitat varmistettiin työntömitalla. Mittausalustaa liikutettiin ja piiliuskaa taivutettiin tietokoneen ohjaamilla askelmoottoreilla.



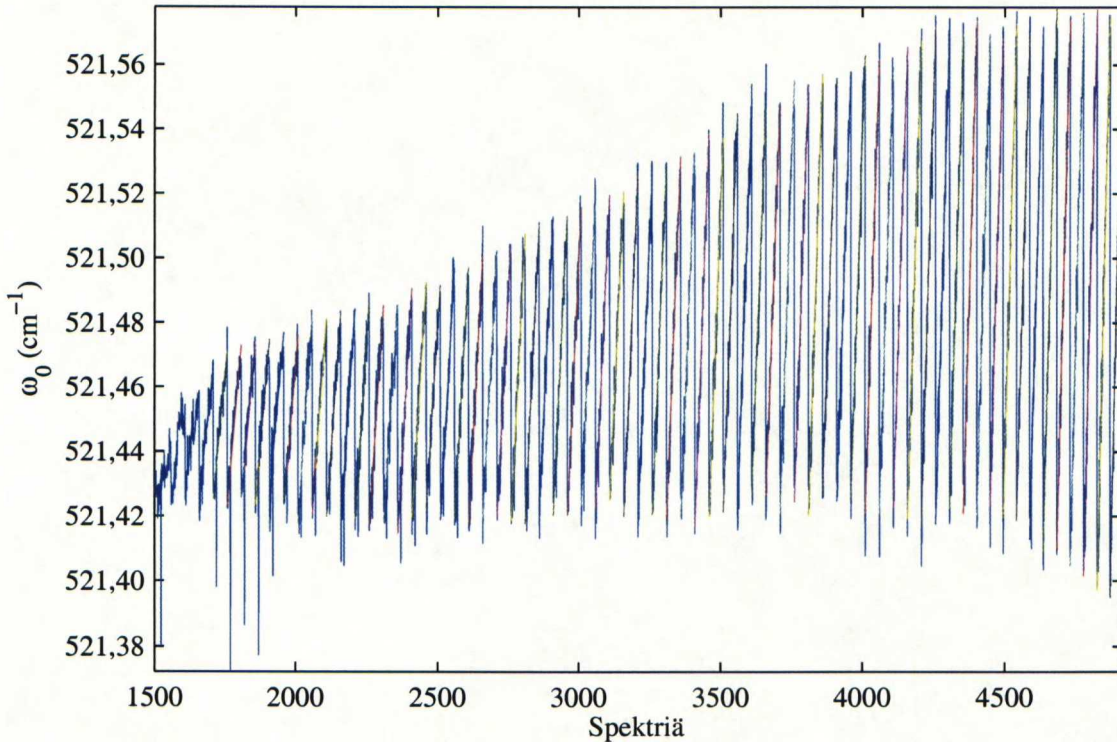
**Kuva 7.8:** Kuvassa on esitetty periaatepiirros piiliuskan taivuttamiseen käytetystä mittauslaitteistosta.

Näytteeksi valittiin  $p^{--}$ -seostettu piinäyte mahdollisten Fanon ilmiöön liittyvien epälineaaristen ilmiöiden välttämiseksi. Mittaus suoritettiin lohkaistulta pinnalta.

Objektiiviksi valittiin 100X. Aluksi näytettä taivutettiin, kunnes videokameran kuvan perusteella voitiin varmistua näytteen olevan tiukasti kiinni mittausalustan tukiseinämiä vasten. Moottorien lineaarinen liike varmistettiin kuvan kahdeksankulmaisen halon perusteella ensin taivuttamalla näytettä ja sitten palauttamalla moottoria taaksepäin.

Videokamerakuvan avulla lohkaisupinnalta valittiin tasainen  $300\text{ }\mu\text{m}$ :n pituinen alue mitattavaksi. Näyte siirrettiin mittausalueen puoliväliin, jossa suoritettiin mikroskoopin kohdistus käsivaraisesti. Mittauksessa ei ollut mahdollista käyttää automaattista mikroskoopin fokuointia, joten objektiivia lämmitettiin pelkällä laservalolla puoli tuntia ennen mittauksen aloittamista fokuointitietäisyyden vakioimiseksi. Kohdistus suoritettiin tämän jälkeen uudestaan.

Näyte siirrettiin takaisin mittausalueen reunaan, josta otettiin 50 spektriä kuuden mikrometrin välein. Näytettä taivutettiin yhteensä sata kertaa kahden mikrometrin askelin. Poikkileikkauksesta mitattiin 50 spektriä jokaisen taivuttavan askeleen jälkeen.



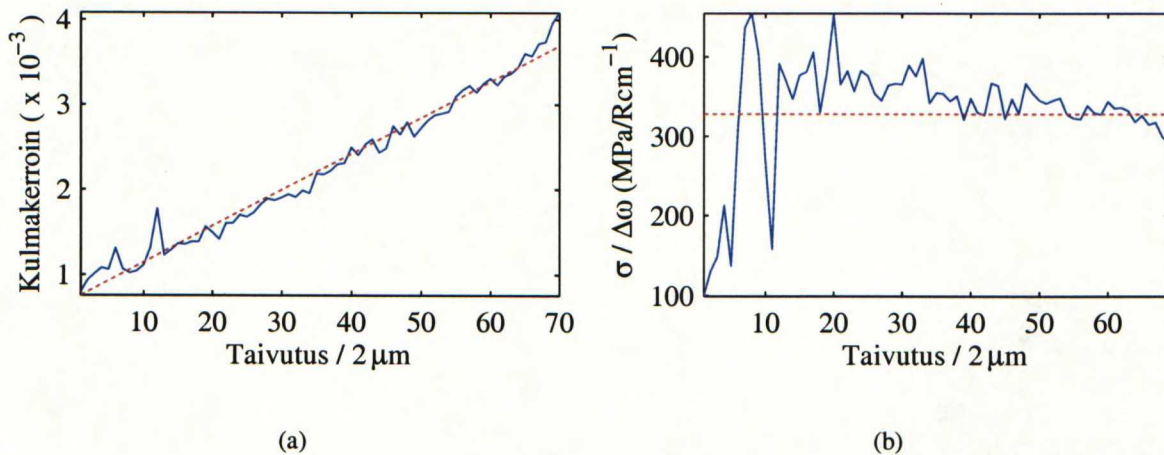
**Kuva 7.9:** Kuvassa on esitetty taivutusmittauksen tulos. Pystyakselilla on poikkileikkauksista mitattujen fononien siirtymä paikan funktiona. Vaaka-akselilla on esitetty mitattujen spektrien määrä.

Mittauksen 30 ensimmäistä taivutusta epäonnistui laserin epästabiiliin toiminnan ja liian pienten Ramanin siirtymien vuoksi ja ne hylättiin. Muista spektreistä selvästi virheelliset poistettiin korrelaatiokertoimen perusteella.

Jäljelle jääneisiin 70:n taivutuksen spektreihin sovitettiin pienimmän neliösumman menetelmällä suorat kuvan 7.9 mittaustulokseen. Sovitusta varten tehtiin tietokoneohjelma, joka toteuttaa automaattisesti kaikki sovitukset. Valittaessa manuaalisesti sovitettavia pisteitä, suorien kulmakertoimien määrittäminen toistettavuus oli heikko. Kuvassa 7.10(a) on esitetty kulmakertoimien arvot taivutuksen funktiona. Suorien kulmakertoimet on kuvassa 7.10 esitetty sinisellä ja kulmakertoimien trendi punaisella katkoviivalla.



Kuvan 7.10(a) kulmakertoimista ja trendistä laskettiin Ramanin siirtymä taivutetun 600  $\mu\text{m}$ :a paksun piikiekon reunalla jokaista taivutusaskelta kohden. Vastaava teoreettinen jännitys laskettiin yhtälöstä 7.7. Kuvassa 7.10(b) on esitetty sinisellä sovitetuista kulmakertoimista ja punaisella katkoviivalla kulmakertoimien trendistä laskettu tulos.



**Kuva 7.10:** Kuvassa (a) on esitetty sovitettujen kulmakertoimien arvot sinisellä viivalla ja trendi punaisella katkoviivalla. Kuvassa (b) on esitetty laskettu teoreettinen jännitys substraatin reunalla jaettuna vastaavalla Ramanin siirtymällä. Kuvissa (a) ja (b) samanlaiset viivat vastaavat toisiaan.

Selvitettävän vakion määrittämisessä suurin virhelähde oli analysointi. Manuaalisesti valittaessa pisteitä suorien sovitukselta varten, oli sovitettujen tulosten hajonta  $\pm 50 \text{ MPa/Rcm}^{-1}$ . Tietokoneella sovitettaessa käyttäjä valitsi vain ensimmäisen suoran pisteet sovitukseseen, jonka jälkeen tietokone jatkoi sovittamista käyttäen kaikkia mittauspisteitä. Tällöin sovituksen toistettavuus oli  $\pm 5 \text{ MPa/Rcm}^{-1}$ .

#### 7.4.4 SOI-rakenteiden Ramanin sironta

##### Polypiikerrosten jännitysmomentit

Polypiikerrosten sirontaprofiileista määritettiin jännitysprofiilit. Mittausmenetelmän luotettavuuden testaamiseksi jännitysprofiilista pyrittiin ennustamaan kerroksen sisäisen kokonaisjännitysmomentin avulla vapautetun liuskan taipuma.



Objektiiviksi valittiin 100X. Automaattista fokusointia käytettiin 0,1  $\mu\text{m}$  resoluutiolla jokaisen spektrin mittauksessa. Laserin toiminnan stabiilisuuden varmistamiseksi joka toinen mitattu spektri mitattiin näytteen aluskiteestä. Objektiivi fokusoitiin näytteen reunalla polypiikerrokseen ja siirrettiin noin kaksi mikrometriä näytteestä pois päin. Mittauksessa polypiikerroksen profiili mitattiin 0,2  $\mu\text{m}$ :n välein. Joka toinen mittaus suoritettiin liikuttamalla näytettä aluskiteen suuntaan 40  $\mu\text{m}$  ja palauttamalla näyte lähtöpisteeseensä. Referenssimittauksilla määritettiin laserin stabiilisuuden lisäksi Ramanin viivan paikan tarkkuudeksi 0,04  $\text{Rcm}^{-1}$ . Kuvassa 7.11 on esitetty Ramanin sironnan profiilit näytepareittain paikan funktiona.

Kokonaisjännitysmomentin määrittämiseksi täytyi selvittää polypiikerroksen alkamis- ja päätymiskohta. Spektrin maksimi-intensiteetin huomattiin ennustavan parhaiten rajapintojen vaihtumista ja sen perusteella määritettiin polypiikerroksen rajat. Kuvassa 7.11 intensiteetti on esitetty pienissä laatikoissa ylä- ja alapuolella vastaavien poikkileikkausten profiilien kanssa. Kuviin on merkitty myös polypiikerrosten paksuudet, jotka on laskettu käsinvalittujen pystysuorien viivojen välisestä etäisyydestä. Tuloksia verrattaessa taulukkoon 7.1 esitettyihin keskimääriäisiin kerrospaksuuksiin, huomataan valittujen kerrospaksuuksien olevan lähellä ilmoitettuja arvoja.

Jännitysmomentin neutraaliakseli valittiin kerroksen rajojen keskikohdasta. Jännitysmomentti laskettiin pisteittäin kertomalla Ramanin siirtymästä saadun jännityksen ja etäisyyden tulo suhteessa neutraaliakseliin. Pisteet laskettiin yhteen kokonaisjännitysmomentin  $p_\sigma$  määrittämiseksi ja tulokset on esitetty näytteiden profiilien yhteydessä.

Tuloksia analysoitaessa huomattiin kokonaisjännitysmomentin riippuvan voimakkaasti reunojen valinnasta. Tulokset vaihtelivat moninkertaisesti riippuen mittaustuloksesta suoritettavasta polypiikerroksen rajauksesta. Tämän huomaa, kun verrataan laskettuja jännitysmomentteja taulukon 7.1 kaarevuussäteisiin. Kaarevuussäteiden ja määritettyjen jännitysmomenttien välillä ei havaita vastaavuutta.

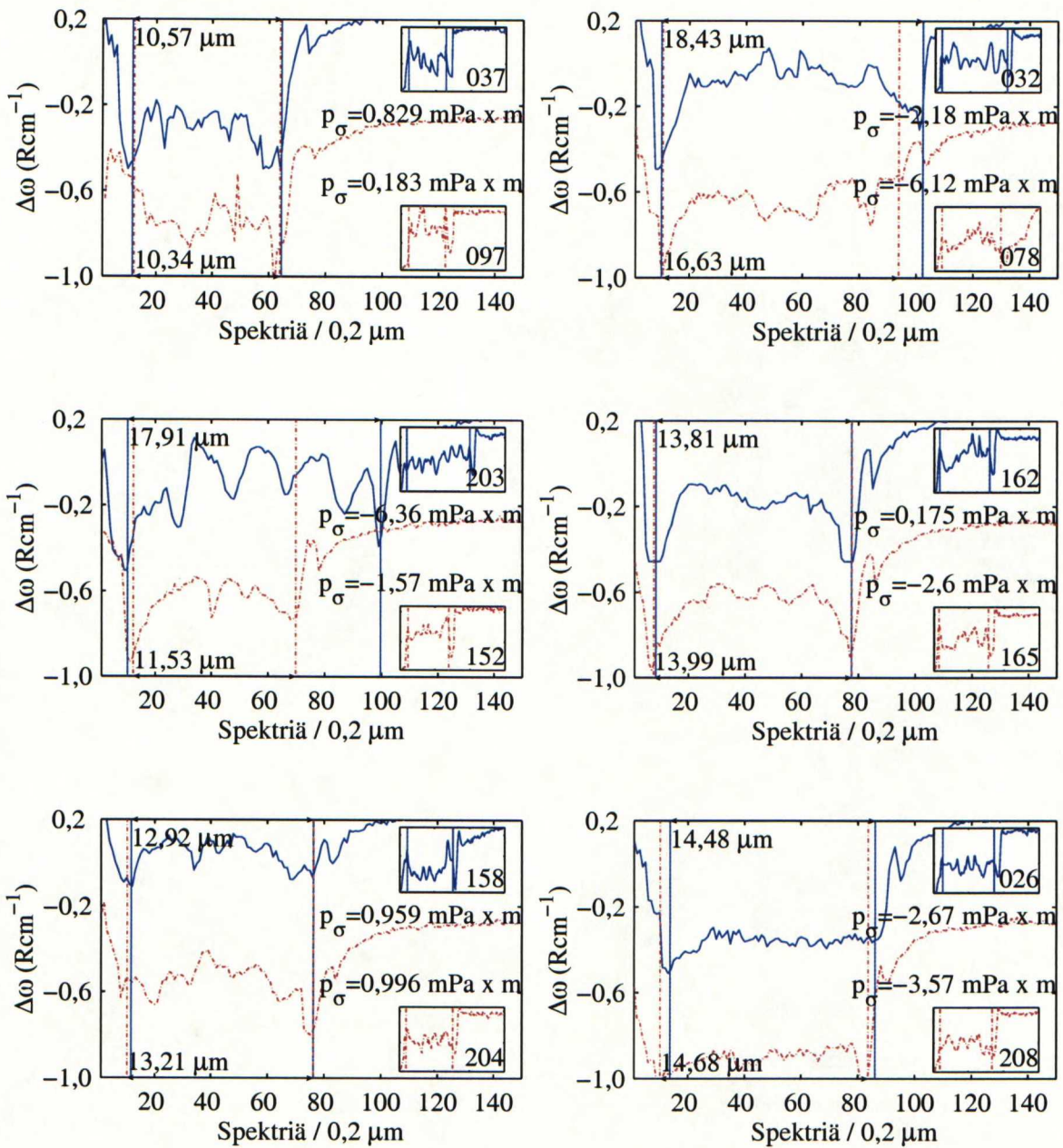
Mittausten aikana videokameran kuvasta havaittiin näytteiden poikkipintojen laadun vaihtelevan paikallisesti. Paikallisten poikkeavuuksien aiheuttamien tulosten vaihtelujen minimoimiseksi mitattiin samankaltaisista näytteistä 037 ja 097 2D-Ramanin kartat. Poikkileikkauksen profiilit mitattiin 15 kertaa kymmenen mikrometrin välein. Kuvissa 7.12(a) ja 7.12(b) on esitetty mittaustulokset.

Näytteestä mitatuista profiileista määritettiin kustakin kokonaisjännitysmomentti ja tulokset keskiarvoistettiin. Näytteen 037 kokonaisjännitysmomentiksi  $p_\sigma$  saatiin  $23,9 \text{ mPa} \times \text{m}$  ja vastaavasti näytteelle 097  $p_\sigma = 157 \text{ mPa} \times \text{m}$ . Tulosten huomataan poikkeavan selkeästi toisistaan vaikka taulukossa 7.1 esitetty vapautettujen liuskojen kaarevuussäde on molemmilla sama.

Keskiarvoistettujen kokonaisjännitysmomenttien poiketessa suuresti toisistaan, haluttiin selvittää, mittaako käytetty Ramanin sirontaa mittaava laitteisto materiaalin jännitystä oikein. Mittauksen oletettiin tuottavan Ramanin 2D-kartan, josta nähdään profiilien olevan homogeenisesti jaksollisia polypiikeroksessa. Näytteestä 097 mitattiin 40 profilia  $0,2 \mu\text{m}$ :n välein ja mittaustulos on esitetty kuvassa 7.13.

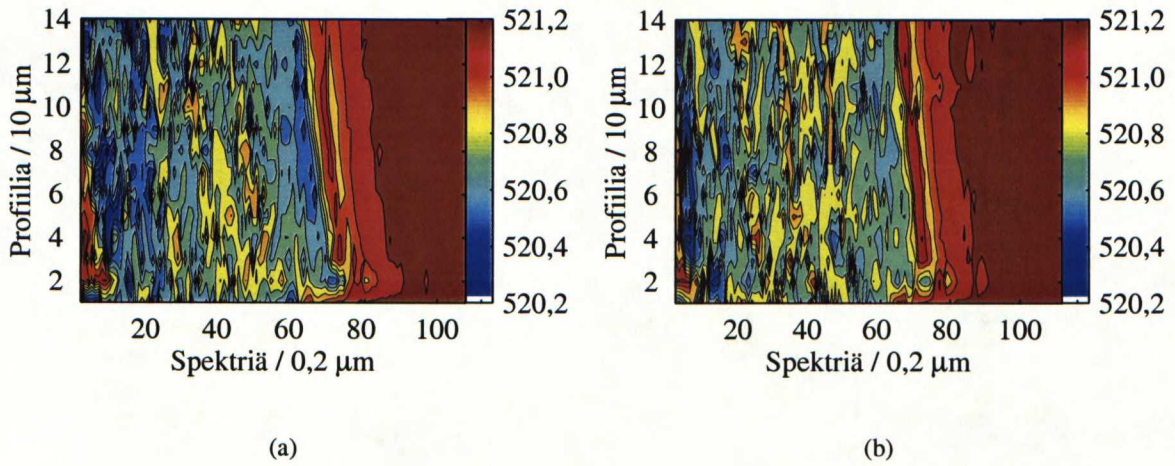
Mitattuja spektrejä analysoitaessa havaittiin laserin taajuuden olleen epästabiili korkean vuorokauden keskilämpötilan vuoksi. Ramanin 2D-kartan korjaamiseksi referenssipisteiden kautta sovitettiin splinikäyrä, jonka avulla polypiikerroksesta mitattujen spektrien piikkien paikat saatiin suhteutettua referenssiin. Pienestä häiriöstä huolimatta kuvasta 7.13(a) ei pystytä havaitsemaan polypiikerroksen rakeita.



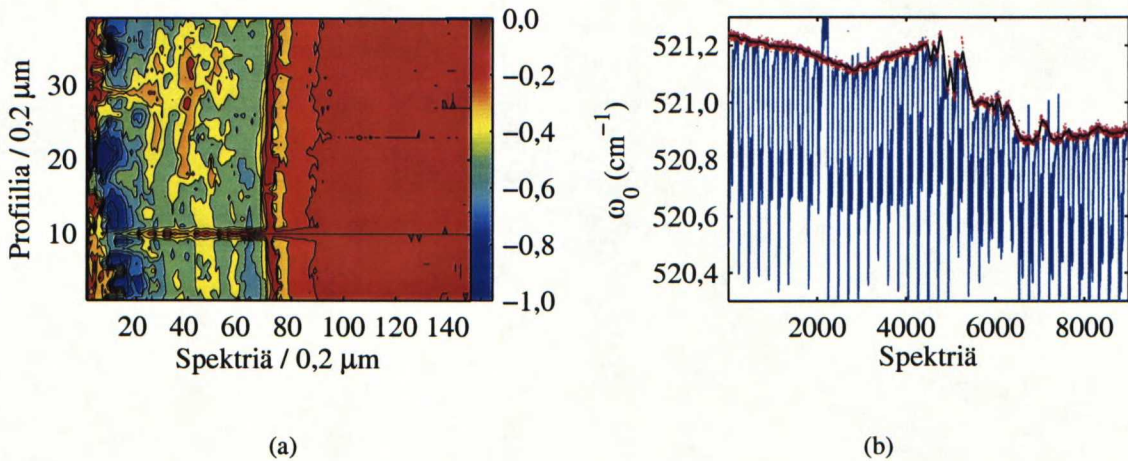


**Kuva 7.11:** Kuvassa on esitetty näyteparien Ramanin fononiviivojen siirtymät paikan funktiona. Poikkileikkauksista mitatuista profileista on mitattu 150 spektriä  $0,2 \mu\text{m}$ :n välein. Näyteparien yhteydessä olevissa laatikoissa on esitetty mittauksen intensiteetti. Intensiteettiprofilien perusteella on määritetty polypiikerroksen rajat, jotka on merkitty pystyviivoilla. Yhtenäiset siniset pystyviivat viittaavat näyteparin ylempään profiiliin ja punaiset katkoviivat alempaan profiiliin. Määritettyjen polypiikerrosten paksuus on merkitty profiilien yhteyteen kuten myös lasketut jännitysmomentit  $p_{\sigma}$ .





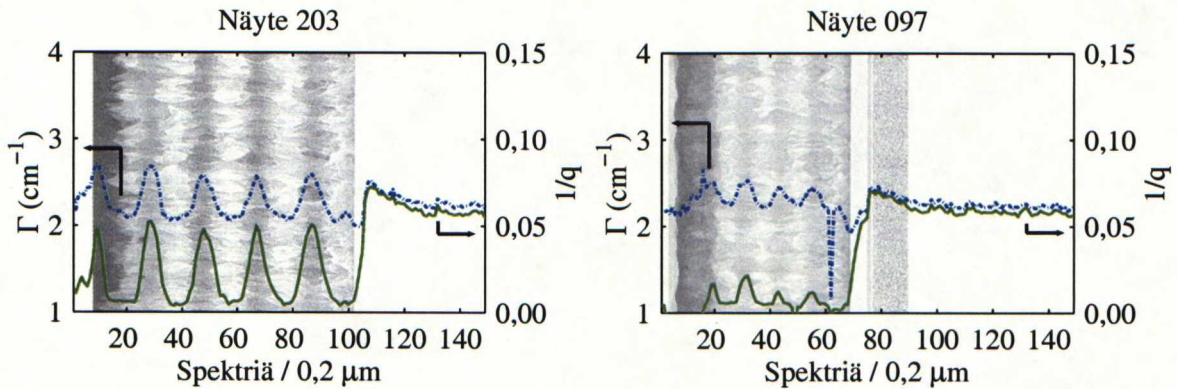
**Kuva 7.12:** Kuvassa (a) on esitetty näytteestä 037 ja kuvassa (b) näytteestä 097 mitattu Ramanin kartta, joiden tulokset on esitetty LO–TO–fononiviivan paikan absoluuttisena arvona.



**Kuva 7.13:** Kuvassa (a) on esitetty rakenteen homogeenisuuden tarkastelua varten mitattu Ramanin 2D–kartta. Asteikko on referenssipisteiden fononiviivojen paikkoihin sovitettun splinikäyrän ja mittauspisteiden fononiviivojen paikkojen erotus. Kuvassa (b) on esitetty fononiviivojen paikat ajan funktiona. Kuvan (b) avulla voidaan arvioida ajanhetket, jolloin laseri ei ole toiminut stabiilisti. SOI–rakenteesta tehty mittausta on merkitty sinisellä viivalla, referenssimittaukset punaisilla pisteillä ja pisteisiin sovitettua käyrrä mustalla viivalla.

## Polypiikerrosten spektrien puoliarvoveydet ja epäsymmetria

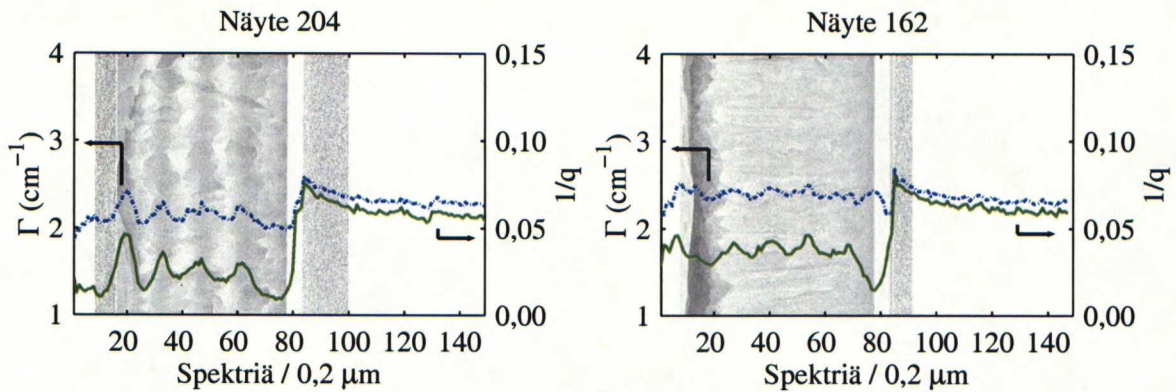
Polypiikerroksesta mitatun profiilin puoliarvoveyksiä  $\Gamma$  ja epäsymmetriaparametrien  $1/q$  riippuvuutta näytteen materiaalista selvitettiin. Näytteet halkaistiin ja syövytettiin rakenteita korostavassa etsissä happokylvyssä. Poikkileikkauksista otettiin kuvat SEM-laitteella (engl., *Scanning electron microscope*) ja tuloksia verrattiin parametrien käyttäytymiseen. Parametrien käyttäytymisessä havaittua jaksollisuutta vertailtiin SEM-kuviin ja tulokset on esitetty kuvissa 7.14 ja 7.14.



**Kuva 7.14:** Kuvassa on esitetty kahdesta SOI-rakenteesta mitattujen profiilien puoliarvoveyksiä  $\Gamma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) ja epäsymmetriaparametrien  $1/q$  arvot. Profilit sisältävät 150 mitattua spektriä  $0,2 \mu\text{m}$ :n välein. Puoliarvoveydet on merkitty yhtenäisellä sinisellä pisteiviivalla ja niitä vastaava asteikko on vasemmalla. Epäsymmetriaparametrit on merkitty yhtenäisellä vihreällä viivalla ja niitä vastaava asteikko on oikealla. Näytteistä mitatut taustalle sijoitetut SEM-kuvat on sovitettu mitattujen spektrien parametreihin.

Kuvassa 7.14 on esitetty näytteet, joissa molempien parametrien havaitaan käyttäytyvän periodisesti polypiikerroksessa. Molemmissa näytteissä  $1/q$ :n periodisuus on puoliarvoveyttä helpommin havaittavissa. Kuvassa 7.15 on esitetty näytteet, joiden puoliarvoveyksiä periodinen käyttäytyminen on heikommin havaittavissa. Epäsymmetriaparametri käyttäytyy periodisesti molemmissa näytteissä vaikka näytteen 162 osalta periodisuus on näytettä 204 epäselvempi. Näytteiden 165 ja 078 epäsymmetrisyysparametrien käyttäytyminen ja SEM-kuvat olivat näytteen 162 kaltaisia. Muissa näytteissä  $1/q$ :n jaksollisuutta ei havaittu.





**Kuva 7.15:** Kuvassa on esitetty kahdesta SOI-rakenteesta mitattujen profiilien puoliarvoveyksiä  $\Gamma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) ja epäsymmetriaparametrien  $1/q$  arvot. Profiilit sisältävät 150 mitattua spektriä  $0,2 \mu\text{m}$ :n välein. Puoliarvoveydet on merkitty yhtenäisellä sinisellä pisteiviivalla ja niitä vastaava asteikko on vasemmalla. Epäsymmetriaparametrit on merkitty yhtenäisellä vihreällä viivalla ja niitä vastaava asteikko on oikealla. Näytteistä mitatut taustalle sijoitetut SEM-kuvat on sovitettu mitattujen spektrien parametreihin.

## 7.5 Johtopäätökset

### 7.5.1 Analysointimenetelmät

Ramanin spektrit mitattiin spektrometrin CCD-kennolla mittauspisteiden välin ollessa yksi  $\text{cm}^{-1}$ . Spektrien analysointia varten tehtiin sovitushjelma, jolla alkuarvaukset Fanon viivamuodolle määritettiin mitatun spektrin piirteistä. Alkuarvauksien ollessa epätarkkoja sovituksen huomattiin antavan erilaisia tuloksia riippuen käytetystä sovitushmenetelmästä, jonka vuoksi eri sovitushmenetelmien antamat tulokset eivät välttämättä ole keskenään vertailukelpoisia.

### 7.5.2 Käytetty mittauslaitteisto

Mittauksissa havaitun lämpötilan muutoksen aiheuttaman laserin taajuuden vaeltamisen ja moodyhyppelyn voidaan ajatella olevan yhteisvaikutus muutoksista diodimateriaalien kiellettyissä energiaväleissä ja ulkoisen Fabry–Perotin kaviteetin pituudessa. Useimmille materiaaleilla lämpötilan muutosten aiheuttama aallonpituuden muutos on noin  $0,1 \text{ nm/K}$  ilman muita tekijöitä [43]. Yhden asteen muutos tarkoittaa  $48,6 \text{ GHz}$ :a tai  $1,62 \text{ Rcm}^{-1}$ . Laserlaitteen omalla lämpö-



tilastabiloinnilla on taajuuden muutoksia vähennetty mutta tässä työssä stabiloinnin havaittiin olevan riittämätön.

Mittauksissa havaittiin tehon laskevan valokaapelia liikuttaessa. Tämän huomattiin johtuvan voimistuneesta takaisinheijastuksesta, jolloin laserlaitteen sisällä olevan optisen isolaattorin läpi pääsi takaisin laserin kaviiteettiin suurempi teho. Takaisinheijastuneen valotehon nousun kaapelista voi selittää mikrovirheiden aiheuttamalla takaisinsironnalla. Kaapelin asennon muuttaminen on ehkä lisännyt mikrovirheitä paikallisesti. Hyvin pienikin lisäys takaisinkytkettyneen valon määrässä voimistaa laserin epästabiilia toimintaa. Laserin taajuuden stabiilisuuden kannalta haitallista takaisinheijastuvaa valoa voi vaimentaa optisella isolaattorilla 35 dB:a. Valmistaja ilmoittaa laserin sisältävän yhden optisen isolaattorin mutta usein tarkkaa stabiilisuutta vaativissa ratkaisuissa käytetään kahta optista isolaattoria.

Mittaustulosten sovitusta varten haluttiin saada mahdollisimman suuri intensiteetti ja mikro-Raman-mittauksia varten mahdollisimman pieni laserpisteen koko. Tavoitteiden saavuttamiseksi objektiivia ohjattiin mittaushjelmasta pietsosähköisellä kiteellä pystysuunnassa  $0,1\text{ }\mu\text{m}$ :n tarkkuudella siten, että pinnasta heijastuneen LO–TO-fononiviivan kerätty intensiteetti maksimoitiin. Käytetty objektiivi oli 100X, jonka numeerinen aukko oli 0,95. Keräyskulman suurentuessa intensiteetti kasvaa [44], mikä oli tavoite signaali–kohinasuhteen parantamiseksi. Suuremmalla keräyskulmalla mittauksissa näkyy useamman fononin vaikutus [35], mikä voi selittää mittaustulosten herkkyyden pinnan laadulle.

Eri kidesuunnissa vaikuttavia fononeja voisi tutkia käyttämällä polarisaattoreita mutta moniki-teisen piin spektrejä mitattaessa polarisaattoreiden suuntaa pitäisi säätää jokaisessa mittauspisteessä. Vähintäänkin kaksi ortogonaalisen polarisaation spektriä tulisi mitata laservalon ollessa suunnattuna pintaa nähden kohtisuoraan. Mittausajan pitämiseksi kohtuullisena laserin tehota-so tulisi nelinkertaistaa kahden polarisaattorin käytön vuoksi ja mikroskoopin fokusointi tulisi suorittaa videokameran kuvaan perustuvalla ohjauksella. Tässä yhteydessä on syytä mainita, että työssä esitettyjen Ramanin karttojen mittausaika oli yli viisitoista tuntia.

Näytteiden alustan liikuttamiseen käytettiin  $0,1\text{ }\mu\text{m}$ :n absoluuttiseen tarkkuuteen kykeneviä askelmoottoreita. Mittauksissa havaittiin moottoreiden toiminnassa epätarkkuutta työntävän ja vetävän suunnan välillä. Epätarkkuus korostui tehtäessä runsaasti liikesarjoja varsinaisen mittausalueen ja referenssipisteen välillä, jolloin mikro-Raman-mittauksissa rakenteiden koot

vääristyvät. Useat tämän työn mittaukset sisälsivät muutamien kymmenien mikrometrien liikesarjoja, joihin sopisi paremmin tarkemmin ohjattavat pietsosähköiset kiteet. Niitä käytetään esimerkiksi atomivoimamikroskoopissa ängströmiä ohjaustarkkuudella.

Spektrometrin toimintaa tutkittiin mittaamalla kohinan intensiteetin jakauma. Kohinan nähtiin olevan diskreetisti jakautunutta, josta voidaan päätellä sen johtuvan 16-bittisen A/D-muuntimen äärellisestä mittaustarkkuudesta. Fanon parametrien ennustamisen tarkkuutta simuloitiin eri intensiteettitasoilla kohina huomioon ottaen, ja kohinan vaikutus tässä työssä esitettyihin mittaus-tuloksiin havaittiin merkityksettömäksi. Työn aikana myös selvitettiin spektraalisesti tarkem-pien spektrometrien käyttämistä mittauksissa mutta niiden selvästi heikompi kvanttihyötysuhde tekisi niistä epätarkkoja työn mittauksiin.

### 7.5.3 Mittaukset

Työssä selvitettiin seostuksen vaikutusta Ramanin sirontaspektreihin. Koemittauksissa havaittiin Fanon parametrien riippuvan voimakkaasti mitatusta pinnasta, joten luotettavan tuloksen saamiseksi mittaukset suoritettiin kidesuunnan mukaisesti lohkaistuilta poikkipinnoilta. Jokai-sesta näytteestä mitattiin 50 spektriä ja parametrien hajonta oli suuri. Hajonnan todennäköinen syy lieneekin lohkeamispinnan epätasaisuus, sillä mikroskoopilla nähtävät, laadultaan heikot pinnat tuottivat myös suurimman parametrien hajonnan. Tuloksien suuri hajonta yksikiteisestä piistä mitattuna kertoo mittausmenetelmän tulosten olevan lähinnä suuntaa antavia.

Koska kirjallisuudessa Ramanin siirtymän ja jännityksen välinen vakio  $\sigma/\Delta\omega$  vaihtelee, haluttiin kokeellisesti selvittää vakion arvo piiliuskan taivutusmittauksella. Lasketun teoreettisen jännityksen ja mitatun Ramanin siirtymän tulosta vertaamalla tulokseksi saatiin  $\sigma/\Delta\omega = (330 \pm 5) \text{ MPa/Rcm}^{-1}$ . Tulos on suuruusluokaltaan sama aiemmin julkaistujen tulosten kanssa [7, 45] mutta tulosten erilaisuus johtunee jännityksen laskennassa käytetyn Youngin kim-mokertoimen ja aiemmissa julkaisuissa käytettyjen fononien deformaatiopotentialien arvojen eroista [28]. Lisäksi tämän työn mittauksissa käytetyt kirjallisuudesta poikkeavat tehotasot ovat voineet vaikuttaa tulokseen. Mahdollisia muita tapoja määrittää vastaava vakio ovat Ramanin sirontaspektrien vertaaminen elementtimenetelmällä laskettuihin tuloksiin [46] tai käyttämällä testirakenteiden tuottamia tunnettuja jännityksiä vertailukohtana [47].



Monikiteisen piikerroksen jännitysprofiilin mittauksen luotettavuutta selvitettiin vertaamalla Ramanin siirtymistä laskettuja jännitysmomentteja vapautettujen liuskojen kaarevuussäteisiin. Lasketun jännitysmomentin havaittiin riippuvan voimakkaasti kerroksen reunapisteiden valinnasta, minkä vuoksi jännitysmomentteja ei pystytty määrittämään luotettavasti. Ramanin 2D-kartalla selvitettiin, mittaako laitteisto polypiikerroksen jännitystä odotetulla tavalla. Kartan hilapisteiden etäisyys oli  $0,2\ \mu\text{m}$ , jolloin rakenteen jaksollisuuden odotettiin selvästi erottuvan. Periodista jännityskenttää ei havaittu, mikä voi johtua jännitystensorin komponenttien summautumisesta [34, 35, 44], kun  $785\ \text{nm}$ :n aallonpituudelle tunkeutumisvyvyys on yli  $9\ \mu\text{m}$ . Lisäksi pinnan laadun paikallinen vaihtelu voi vaikuttaa tulokseen.

Polypiikerrosten puoliarvoveyettä ja epäsymmetrisyysparametria vertailtiin etsatuista poikkeileikkauksista otettuihin SEM-kuviin. SEM-kuvissa esiintyvää jaksollisuutta  $1/q$  havainnollisti  $\Gamma$ :a selvemmin. Lisäksi epäsymmetrisyysparametrissa nähtiin paremmin polypiikerroksen vaihtumisen substraattiin. Epäsymmetrisyysparametrin havaittiin myös mittaavan polypiikerroksen periodisuutta silloinkin, kun SEM-kuvasta sitä ei voinut havaita. Näytteen pinnan tasaisuus SEM-kuvassa selittyy  $10^{18}\text{--}10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ :n seostustasolla, jolloin etsausnopeus on sama kaikkialla [48] mutta Ramanin spektreissä Fanon ilmiön vaikutus havaitaan jo  $10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ :n seostuksella.



# Luku 8

## Yhteenveto

Tässä työssä tutkittiin Ramanin spektroskopialaitteiston ominaisuuksia, piissä esiintyvien jännitysten ja seostuksen vaikutusta Ramanin sirontaspektriin sekä mittausmenetelmän soveltuvuutta Okmetic OYJ:n toimittamien monikiteisten piikerrosten karakterisointiin. Työ tehtiin Teknillisen Korkeakoulun Optoelektroniikan laboratoriossa yhteistyössä Okmetic OYJ:n kanssa. Monikiteisten piikerrosten Ramanin spektrejä mitattiin Puunjalostuksen kemiantekniikan laboratorion Ramanin spektroskopialaitteistolla ja analysoitiin Tieteen tietotekniikan keskuksen tietokoneilla ja ohjelmistoilla.

Ramanin spektroskopialaitteiston mittaustarkkuutta tutkittiin ja parannettiin. Laitteistossa käytetyn laserin toiminnassa havaittiin epästabiilisuutta ja sen epävakauteen vaikuttaneita olosuhteita kartoitettiin mittauksin ja olosuhteita pyrittiin parantamaan. Spektrometrin A/D-muuntimen aiheuttama kohinan intensiteettijakauma määritettiin, ja jakauman avulla ennustettiin mittaustarkkuus eri intensiteettitasoilla. Piistä tehtäviä Ramanin mittauksia varten kehitettiin ohjelma, jolla näytettä liikuttavien moottoreiden toiminnan tarkkuutta parannettiin ja mikroskoopin kohdistus automatisoitiin alle mikrometrin tarkkuuteen.

Seostuksen vaikutusta Fanon viivamuotoon selvitettiin kymmenellä boorilla seostetulla yksikiteisellä piinäytteellä. Puoliarvoveveyden ja epäsymmetrisyysparametrin arvo määritettiin resistiivisyyden funktiona. Koemittauksissa määritettävien tulosten havaittiin riippuvan voimakkaasti mitattavan pinnan laadusta, minkä perusteella tuloksia voitaneen pitää suuntaa antavina.

Kirjallisuudessa esitetty lineaarinen yhteys Ramanin siirtymän ja jännityksen välillä todettiin taivuttamalla piiliuskaa ja vertaamalla aiheutettua jännitystä Ramanin siirtymään. Työn aikana

tehdyllä ohjelmalla määritettiin jännityksen ja Ramanin siirtymän väliseksi vakioksi  $\sigma/\Delta\omega = (330 \pm 5) \text{ Rcm}^{-1}$ .

Monikiteisten piikerrosten jännitysprofiilimittausten luotettavuutta testattiin määrittämällä kerrosten kokonaisjännitysmomentit Ramanin profiili- ja 2D-karttamittauksin. Tuloksia verrattiin alustakiteistä vapautettujen liuskojen kaarevuussäteisiin mutta tuloksissa ei havaittu vastaavuutta. Ramanin 2D-kartta ei myöskään ennustanut polypiikerroksen periodisuutta.

Polypiikerrosten epäsymmetrisyysparametria ja puoliarvoleveyttä verrattiin etsatuista poikkeileikkausnäytteistä otettuihin SEM-kuviin. Epäsymmetrisyysparametrin havaittiin ennustavan puoliarvoleveyttä paremmin näytteen polypiikerroksen jaksollisuutta myöskin silloin, kun SEM-kuvissa ei näin ollut havaittavissa.

# Lähdeluettelo

- [1] R. Rantamäki, *Piin mikrovirheet*, diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto (1995).
- [2] Ted Kamins, *Polycrystalline Silicon for Integrated Circuits and Displays*, Kluwer Academic Publisher, 3300 AH Dordrecht, THE NETHERLANDS 1998, toinen painos, s. 378.
- [3] Adir Bar-Lev, *Semiconductors and Electronic Devices*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ 07632 1993, kolmas painos, s. 469.
- [4] P. Kostamo, *Monikiteisen piin rakennetutkimus*, diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto (2003).
- [5] Dieter K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons, INC., 605 Third Avenue, New York, NY 10158-0012 1998, toinen painos, s. 760.
- [6] K.V. Ravi, *Imperfections and Impurities in Semiconductor Silicon*, John Wiley & Sons, INC. 1981, ensimmäinen painos, s. 379.
- [7] P. Lengsfeld, N.H Nickel, Ch. Genzel, W. Fuhs, *Stress in undoped and doped laser crystallized poly-Si*, Journal of Applied Physics **91**(11) (2002) 9128–9135.
- [8] G.H. Loechelt, N.G. Cave, J. Menendez, *Polarized off-axis Raman spectroscopy: A technique for measuring stress tensor in semiconductors*, Journal of Applied Physics **86**(11) (1999) 6164–6180.
- [9] S. Narayanan, S.R Kalinindi, L.S Schadler, *Determination of unknown stress states in silicon wafers using microlaser Raman spectroscopy*, Journal of Applied Physics **82**(5) (1997) 2595–2602.



- [10] Ingrid De Wolf, *Topical Review: Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits*, Semiconductor Science Technology **11** (1996) 139–154.
- [11] E. Anastassakis, E. Liarokapis, *Polycrystalline Si under strain: Elastic and lattice-dynamical considerations*, Journal of Applied Physics **62**(8) (1987) 3346–3352.
- [12] Peter Y. Yu, Manuel Cardona, *Fundamentals of Semiconductors — Physics and Materials Properties*, Springer 2003, kolmas painos, s. 639.
- [13] Stephen Elliot, *The Physics and Chemistry of Solids*, John Wiley & Sons, INC., Baffins Lane, Chichester, West Sussex PO19 1UD, England 2000, ensimmäinen painos, s. 770.
- [14] B. Donovan, J.F. Angress, *Lattice Vibrations*, Chapman and Hall Ltd. 1971, ensimmäinen painos, s. 190.
- [15] J.B. Renucci, R.N. Tyte, M. Cardona, *Resonant Raman scattering in silicon*, Physical Review B **11**(10) (1975) 3885–3895.
- [16] E. Anastassakis, H.C Hwang, C.H Perry, *Temperature Dependence of the Long-Wavelength Optical Phonons in Diamond*, Physical Review B **4**(8) (1971) 2493–2497.
- [17] H. Tada, A.E Kumpel, R.e Lathrop, J.B Slalina, *Thermal expansion coefficient of polycrystalline silicon and silicon dioxide thin films at high temperatures*, Journal of Applied Physics **87**(9) (2000) 4189–4193.
- [18] M. Yang, D. Huang, P. Hao, F. Zhang, X. Hou, X. Wang, *Study of the Raman peak shift and the linewidth of light-emitting porous silicon*, Journal of Applied Physics **75**(1) (1994) 651–653.
- [19] S.S Mitra, O. Brafman, *Pressure-Induced Phonon Frequency Shifts Measured by Raman Scattering*, Physical Review **186**(3) (1969) 942–944.
- [20] T.R Hart, R.L Aggarwal, B. Lax, *Temperature Dependence of Raman Scattering in Silicon*, Physical Review B **1**(2) (1970) 638–642.

- [21] J. Menendez, M. Cardona, *Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge, and  $\alpha$ -Sn: Anharmonic effects*, Physical Review B **29**(4) (1984) 2051–2059.
- [22] M.F. Cerqueira, J.A Ferreira, *Temperature dependence of the first order Raman scattering in thin films of  $\mu$ c-Si:H*, Journal of Materials Processing Technology **92–93** (1999) 235–238.
- [23] U. Fano, *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*, Physical Review **124**(6) (1961) 1866–1878.
- [24] R. Saleh, N.H. Nickel, *Raman spectroscopy of doped and compensated laser crystallized polycrystalline silicon thin films*, Surface Coatings & Technology Article in press.
- [25] V. Magidson, R. Beserman, *Fano-type interference in the Raman spectrum of photoexcited Si*, Physical Review B **66**(19) (2002) 195206–1 – 195206–6.
- [26] R. Gaic, D. Braun, F. Kuchar, A. Golubovic, R. Korntner, H. Löschner, J. Butschke, R. Springer, F. Letzkus, *Boron-content dependence of Fano resonances in p-type silicon*, Journal of Physics: Condensed Matter **15** (2003) 2923–2931.
- [27] F. Cerdeira, T.A Fjeldly, M. Cardona, *Effect of Free Carriers on Zone-Center Vibrational Modes in Heavily Doped p-type Si. II. Optical Modes*, Physical Review B **8**(10) (1973) 4734–4745.
- [28] V.T. Srikar, A.K. Swan, M.S. Ünlü, B.B Goldberg, S.M. Spearing, *Micro-Raman Measurements of Bending Stresses in Micromachined Silicon Flexures*, Journal of Microelectromechanical Systems **12**(6) (2003) 779–787.
- [29] R.F Wolffenbuttel, *The Silicon Optical Absorption Coefficient Revisited*, Teoksessa Transducers '01 Eurosensors XV — The 11th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, Munich, Germany, June 10–14, 2001.
- [30] S. Boultdakis, S. Logothetidis, S. Ves, J. Kircher, *Comparative study of thin poly-Si films grown by ion implantation and annealing with spectroscopic ellipsometry, Raman*



- spectroscopy, and electron microscopy*, Journal of Applied Physics **72**(8) (1992) 3648–3658.
- [31] S. Boultradakis, S. Logothetidis, S. Ves, J. Kircher, *Optical Properties of  $\mu\text{c-Si:H}/\alpha\text{-Si:H}$  layered structures: Influence of the hydrogen bonds, crystallite size, and thickness*, Journal of Applied Physics **73**(2) (1992) 914–925.
- [32] G. Kanellis, J.F. Morhange, M. Balkanski, *Effect of dimensions on the vibrational frequencies of thin slabs of silicon*, Physical Review B **21**(4) (1980) 1543–1548.
- [33] H.S Mavi, A.K. Shukla, S.C Abbi, K.P. Jain, *Raman study of amorphous to microcrystalline phase transition in cw laser annealed  $\alpha\text{-Si:H}$  films*, Journal of Applied Physics **66**(11) (1989) 5322–5326.
- [34] G. Kolb, T.H Salbert, G. Abstreiter, *Raman–microprobe study of stress and crystal orientation in laser–crystallized silicon*, Journal of Applied Physics **69**(5) (1991) 3387–3389.
- [35] E. Bonera, M. Fanciulli, D.N. Batchelder, *Raman spectroscopy for a micrometric and tensorial analysis of stress in silicon*, Applied Physics Letters **81**(18) (2002) 3377–3379.
- [36] Kaiser Optical Systems, Inc., *HoloProbe Operations Manual*, 371 Parkland Plaza, Ann Arbor, MI 48103, kolmas painos (1997).
- [37] B. Chase, *A New Generation of Raman Instrumentation*, Applied Spectroscopy **48**(7) (1994) 14–19.
- [38] Toptica Photonics AG, *XTRA Wavelength Stabilized Single-Mode Laser Source – Manual* (2004).
- [39] Physics Instrumente (PI) GmbH Co., *Operating Manual PZ 73E – E-662 LVPZT Position Servo Controller* (1997).
- [40] Coherent–Ealing Electro–Optics, *Encoder Driver System – Software and Manual 37-1120* (1992).
- [41] H.D Young, R.A Freedman, *University Physics*, Addison–Wesley Publishing Company, Inc. 1996, yhdeksäs painos, s. 1484.



- [42] J.J Wortman, R.A Evans, *Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio in Silicon and Germanium*, Journal of Applied Physics **36**(1) (1965) 153–156.
- [43] Jasprit Singh, *Semiconductor Optoelectronics – Physics and Technology*, McGraw–Hill, Inc. 1995, s. 725.
- [44] E. Bonera, M. Fanciulli, D.N. Batchelder, *Combining high resolution and tensorial analysis in Raman stress measurements of silicon*, Journal of Applied Physics **94**(4) (2003) 2729–2740.
- [45] J. Chen, M. Chan, I. De Wolf, *Local Stress Measurements in Packaging by Raman spectroscopy*, Teoksessa *Electronics Packaging Technology Conference*. 2000, ss. 159–162.
- [46] M. Bowden, D.J Gardiner, D. Wood, *Raman and finite–element analysis of a mechanically strained silicon microstructure*, Journal of Micromechanics and Micronegineering **11** (2001) 7–12.
- [47] K. Pinardi, S.C Jain, M. Willander, A. Atkinsonk, H.E Maes, R. van Overstraeten, *A method to interpret micro–Raman experiments made to measure nonuniform stresses: Application to local oxidation of silicon structures*, Journal of Applied Physics **84**(5) (1998) 2507–2512.
- [48] S. Franssila, *Introduction to Microfabrication*, John Wiley & Sons Ltd. 2004, ensimmäinen painos, s. 401.